Н. И. БЕЛОКОНЬ

ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ ТЕРМОДИНАМИКИ

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НЕДРА»

МОСКВА. 1968

УДК. 536. 7. 004

Основные принципы термодинамики.
Белоконь Н. И. Издательство «Недра»,1968.Стр110.

В книге кратко изложены основные принципы термодинамики. Она является кратким курсом лекций автора в высших учебных заведениях и научно-исследовательских институтах и предназначена для использования в качестве учебного пособия в вузах неэнергетического профиля, а также для научных работников в связи с чем в лекциях опущен прикладной раздел, относящийся к обзору общепринятых практических циклов тепловых машин.

На основе договоренности автора с НТО и вузами книга предназначается также для заочного обучения и курсов повышения квалификации инженеров, в связи с чем текст книги напечатан двумя шрифтами: крупным шрифтом - для предварительного ознакомления, мелким - как материал заключительной проработки в соответствии с расширенной программой. Примеры , приведенные в книге, преимущественно связаны с процессами транспорта нефти и газа.

Таблиц 9, иллюстраций 27.

От составителя электронной версии.

Светлой памяти профессора Николая Иовича Белоконя,
выдающегося ученого, инженера, учителя и человека
посвящается.

Леонид Бергер, Нью-Йорк, 2012г.

$$\frac{3-8-1}{89-68}$$

ПРЕДИСЛОВИЕ

Основу классической термодинамики составляют ее первое и второе начала, первичные математические выражения которых были получены в середине XIX столетия. Термодинамика формировалась сначала как учение о простейших превращениях энергии, главным образом как учение о превращении тепла в работу. Основными понятиями термодинамической теории превращения тепла в работу являются понятия внешней работы (работа, переданная телам внешней системы) и внешнего теплообмена (тепло, полученное от внешних источников); в связи с этим классическая термодинамика приобрела характер термодинамики внешних балансов. В дальнейшем сфера влияния термодинамики расширяется, прежде всего в вопросах о физическом состоянии вещества, в развитии учения о термодинамических равновесиях и т.п., однако и в настоящее время определяющим признаком классической термодинамики является система внешних балансов, что приводит к существенным ограничениям: аналитические равенства классической термодинамики (уравнения связи координат состояния) действительны лишь для обратимых процессов.

Все реальные процессы, наблюдаемые в природе, необратимы, что обусловлено существованием «внутреннего теплообмена» — передачей термодинамической системе (рабочему телу) тепла, возникающего в результате необратимых превращений работы (трение, электронагрев, диффузионные процессы и т.п.), а также в результате прямого теплообмена между элементами неравновесных систем. Необходимость включения внутреннего теплообмена в состав основных элементов энергетического баланса термодинамических систем становится очевидной уже в стадии формирования основных понятий термодинамики: например, в определении теплоемкости тела, как величины отношения количества тепла к изменению температуры, должен быть предусмотрен полный теплообмен тела как сумма внешнего и внутреннего теплообмена.

В связи с этим, а также в соответствии с назревшими задачами развития современной феноменологической термодинамики (в частности, термодинамики отрицательных абсолютных температур) возникла необходимость дополнения и приведения в строгую систему исходных постулатов и математических построений основных принципов термодинамики, включая аналитическое описание не только обратимых, но и реальных термодинамических процессов. В соответствии с этими задачами автором предложена система соотношений термостатики — термодинамики рабочего тела («Термодинамика», Госэнергоиздат, 1954) ; введены понятия внутреннего теплообмена, потенциальной работы потока и т. п.; разделены понятия возникновения и распределения работы; выражения первого начала термодинамики по внешнему балансу дополнены выражениями первого начала термодинамики по балансу рабочего тела (первое начало термостатики); изложение основных принципов термодинамики дополнено постулатом и математическим выражением второго начала термостатики и т. п.

Краткий курс лекций «Основные принципы термодинамики» включает разделы, посвященные исследованию реальных термодинамических процессов, в связи с чем в основу этого курса положена вышеупомянутая работа автора («Термодинамика», Госэнергоиздат, 1954).

Н. Белоконь

§ 1. СОДЕРЖАНИЕ И МЕТОД ТЕРМОДИНАМИКИ

Термодинамика — наука, изучающая разнообразные явления природы в свете следующих основных принципов:

первое начало термодинамики — принцип сохранения и эквивалентности превращений энергии;

второе начало термостатики — принцип существования абсолютной температуры и энтропии как функций существования термодинамических систем;

второе начало термодинамики — принцип возрастания энтропии изолированных систем и необратимости внутреннего теплообмена.

Математические выражения первого начала термодинамики и второго начала термостатики формулируются как равенства и приводят к многочисленным дифференциальным соотношениям термодинамики, характеризующим свойства вещества; математические выражения второго начала термодинамики для реальных процессов всегда формулируются как неравенства и используются главным образом в исследованиях равновесия термодинамических систем и в определениях направления течения физических процессов, химических реакций и т. п.

Метод термодинамики заключается в строгом математическом развитии постулатов термодинамики — исходных аксиом, являющихся обобщением общечеловеческого опыта познания природы и допускающих прямую опытную проверку во всех областях естествознания (феноменологическая термодинамика).

Первый постулат термодинамики, являющийся основанием принципа сохранения энергии (первого начала термодинамики): *«Энергия изолированной системы при всех изменениях этой системы сохраняет постоянную величину».* Отсюда, в частности, следует вывод, что невозможно построить периодически действующую машину — вечный двигатель, который в состоянии производить работу без заимствования энергии извне (принцип исключенного Perpetuum mobile первого рода).

Второй постулат термодинамики, являющийся основанием принципа существования абсолютной температуры и энтропии (второго начала термостатики): «*Температура есть единственная функция состояния, определяющая направление самопроизвольного теплообмена,* т.е. между телами и элементами тел, не находящимися в тепловом равновесии, невозможен одновременный самопроизвольный (по балансу) переход тепла в противоположных направлениях — от тел более нагретых к телам менее нагретым и обратно». Важнейшим следствием второго постулата является следующее утверждение: «*Невозможно одновременное* (в рамках одной и той же пространственно-временной системы положительных или отрицательных абсолютных температур) *осуществление полных превращений тепла в работу и работы в тепло».* Второй постулат является частным выражением принципа причинной связи и однозначности законов природы. Вместе с тем, этот постулат не содержит никаких указаний о наблюдаемом в природе направлении необратимых явлений, т.е. является в полной мере *симметричным.* Вопрос о том, возможно ли вообще полное превращение работы в тепло или тепла в работу в рамках второго постулата остается открытым.

Третий постулат термодинамики, являющийся основанием принципа возрастания энтропии изолированных систем и необратимости внутреннего теплообмена (второго начала термодинамики), должен содержать указание о наличии какого-либо явления, не

допускающего, по второму постулату, прямого обращения; например, для нашего мира, который в дальнейшем будем называть *системой с положительной абсолютной температурой,* любая формулировка третьего постулата эквивалентна следующему утверждению: *«Работа может быть непосредственно и полностью превращена в тепло путем трения или электронагрева».*

Сопоставление второго и третьего постулатов термодинамики непосредственно приводит к выводу о невозможности осуществления в нашем мире полных превращений тепла в работу (принцип исключенного Perpetuum mobile второго рода). Классическая термодинамика использует этот объединенный вывод в качестве единственного основания (постулат В. Томсона — М. Планка) при построении второго начала классической термодинамики, как объединенного принципа существования и возрастании энтропии.

В условиях современного состояния термодинамики объединение постулатов и принципов второго начала термостатики и второго начала термодинамики уже не может быть оправдано*: во-первых*, вывод о существовании энтропии и абсолютной температуры как функций состояния термодинамических систем не имеет никакого отношения к необратимости явлений в природе — эти функции существуют независимо от того, возрастает или убывает энтропия изолированных систем, или энтропия изолированных систем сохраняет неизменную величину; *во- вторых*, для построения математического выражения принципа существования абсолютной температуры и энтропии (второе начало термостатики) небходимо и достаточно ограничиться привлечением симметричного постулата (второго), т. е. указание о направлении наблюдаемых необратимых явлений (третий постулат) является лишней предпосылкой, снижающей уровень общности второго начала термостатики, и, *в-третьих*, объединение второго и третьего постулатов (например, в форме постулата В. Томсона — М. Планка о невозможности осуществления вечного двигателя второго рода, т.е. о невозможности осуществления полных превращений тепла в работу, а отсюда и объединение второго начала термостатики и второго начала термодинамики) не соответствует современному уровню развития термодинамики; в частности, такое объединение противоречит результатам современных исследований систем с отрицательной абсолютной температурой, в которых может быть осуществлено полное превращение тепла в работу, но невозможно осуществление полных превращений работы в тепло.

Термодинамика не использует никаких гипотез, т. е. предположений, требующих последующей опытной проверки. В частности, термодинамика не использует никаких гипотез и теорий о строении вещества. Гипотезы о дискретном строении вещества используются в статистической физике (молекулярно-кинетическая теория строения газов и жидкостей). В термодинамике такого рода представления могут быть использованы лишь в качестве иллюстративных средств. Разумеется, отказ от использования гипотез в термодинамике ограничивает возможности ее развития, однако ценой этого ограничения достигается уверенность в надежности расчетных соотношений термодинамики, эквивалентная уверенности в надежности ее исходных постулатов. Расчетные соотношения термодинамики, базирующиеся на точных математических выражениях ее весьма общих основных принципов, используются в различных отраслях естествознания. Прикладные курсы термодинамики имеют соответствующие наименования, например, *техническая термодинамика* (теория тепловых двигателей, компрессоров и холодильных машин, а также многочисленные частные задачи теплоэнергетики); *химическая термодинамика* и соответствующие разделы физической химии (учение о равновесии и направлении химических реакций, теория растворов и т. п.); физическая или *общая термодинамика* (учение о состоянии вещества, теория фазовых превращений, термодинамическая теория поверхностных явлений и т. п.); в настоящее время получают развитие приложения термодинамики в *биологии* (теория клетки) и т.п. Широкому обсуждению подвергаются также философские обобщения, вытекающие из второго начала термодинамики.

§2. ИСХОДНЫЕ ПОНЯТИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ

Исходные понятия, вместе с изложением метода термодинамики и предварительным описанием свойств простейших термодинамических систем, составляют вводную часть

курса, предшествующую изложению основных принципов и расчетных соотношений термодинамики.

Выделение группы понятий, предшествующих термодинамике, оправдывается не только соображениями сохранения исторической последовательности развития науки и общеизвестными принципами диалектики (в частности, классическим тезисом — «Прежде чем обсуждать, договоримся о понятиях»), но и в наибольшей мере соответствует требованиям правильного понимания основных принципов термодинамики. Например, основное выражение первого начала термодинамики («Изменение внутренней энергии системы равно алгебраической сумме подведенных извне тепла и работы») нередко понимается так, что работа есть результат подвода тепла и изменения внутренней энергии. В действительности, как об этом свидетельствуют исходные понятия термодинамики, работа возникает лишь в результате изменения деформациоиных координат; следовательно, изменение внутренней энергии системы является результатом внешних воздействий (подвод тепла и работы); а не первопричиной возникновения работы. Вместе с тем опровергается и достаточно распространенное ошибочное утверждение, что в некоторых некруговых процессах (например, в условиях сохранения постоянного значения внутренней энергии системы) тепло полностью превращается в работу.

а. Масса; сила; вес

Масса (M) и сила (F) связаны известным законом механики:

$$F = \frac{d}{d\tau}\,(M\vartheta) = \beta^2 M \frac{d\vartheta}{d\tau} = \beta^3 M_0 \frac{d\vartheta}{d\tau}, \qquad (1)$$

$$M = \beta M_0;\ \frac{1}{\beta} = \sqrt{1 - \frac{\vartheta^2}{c^2}}\,, \qquad (1а)$$

где ϑ - скорость тела относительно наблюдателя (измерительного прибора);

c- скорость света;

$M_0 -$ масса покоя (т.е. масса тела по определению измерительного прибора, покоящегося относительно рассматриваемого тела)

$$M_0 = \lim_{\vartheta \to 0} M. \qquad (1б)$$

Термин «вес тела» имеет двоякое значение, соответствующее двум принципиально различным методам взвешивания в вакууме.

Истинный вес тела есть сила тяжести, пропорциональная истинному ускорению притяжения в месте взвешивания (g) и определяемая с помощью прибора динамометрического типа (пружинные весы), покоящегося относительно рассматриваемого тела (рис. 1):

$$F = M_0 g \qquad (2)$$

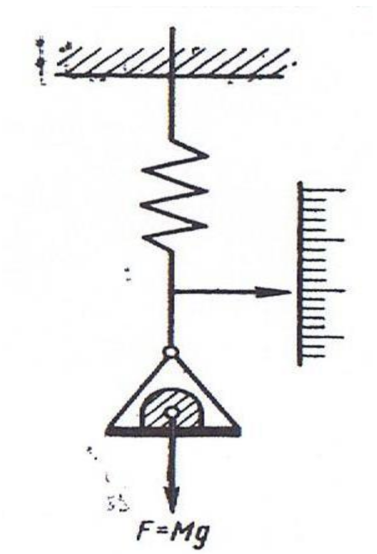
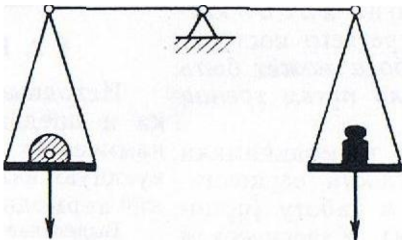


Рис. 1. Измерение силы тяжести.



$F_1 = M_1\, g_1$ $F_2 = M_2 g_2$

Рис. 2. Взвешивание на рычажных весах.

Другое значение термина «вес тела» соответствует общепринятой с древних времен практике взвешивания на рычажных весах (рис. 2). Момент равновесия (равенство моментов $r_1\, F_1 = r_2 F_2$ в силу $r_1 = r_2$ переходит в равенство сил):

$$F_1 = F_2 \quad (а)$$
$$F_1 = M_1 g_1\,; \quad F_2 = M_2 g_2 \quad (б)$$
$$g_1 = g_2. \quad (в)$$

Отсюда

$$M_1 = M_2 = M_0 \quad (3)$$

Следовательно, результат взвешивания на рычажных весах не зависит от величины ускорения притяжения в пункте взвешивания и неизменно характеризует лишь равновесие

масс покоя взвешиваемого тела и эталона (гири). Очевидно также, что взвешивание на рычажных весах не имеет ничего общего с операцией определения силы тяжести; совершенно не обязательно даже наличие тяготения в пункте взвешивания — достаточно лишь сообщить одинаковое ускорение (например, центробежное $g_1 = g_2$) сравниваемым массам $(M_1 = M_2 = M_0)$.

Результат взвешивания на рычажных весах может быть назван стандартным весом тела (в силу $g_n = const$ — принятая константа):

$$G = g_n M_0. \quad (4)$$

На этом основании стандартный вес тела (G), измеряемый в единицах эталонной массы покоя этого тела, в дальнейшем рассматривается как мера количества вещества тела. Такое определение, как будет показано ниже (п.**к**), освобождает уравнения термодинамики от необходимости ориентироваться на какую-либо систему единиц мер и в наибольшей мере соответствует издревне принятой терминологии и практике определения количества вещества путем взвешивания на рычажных весах.

б.Удельный объем; удельный вес; плотность

Удельный объем (ϑ) есть объем единицы стандартного веса тела, а удельный вес (γ) — стандартный вес единицы объема

$$\vartheta = \frac{V}{G}; \quad \gamma = \frac{1}{\vartheta} = \frac{G}{V}. \quad (5)$$

Плотность — масса единицы объема

$$\rho = \frac{M_0}{V} = \frac{\gamma}{g_n}. \quad (6)$$

Истинный удельный вес есть истинный вес (сила тяжести) единицы объема тела

$$\gamma_F = \frac{F}{V} = \rho g. \quad (7)$$

Истинный удельный вес (γ_F), зависящий от ускорения притяжения в пункте взвешивания, не является, в силу этой зависимости, ни термодинамической, ни справочной величиной.

в. Давление

Давление (напряжение) есть предел величины отношения нормальной составляющей силы к площади, на которую действует сила (рис. 3):

$$P = lim_{f \to 0} \frac{F_n}{f} = \left(\frac{\partial F}{\partial f}\right)_n. \quad (8)$$

Давление сплошных масс (жидкости, пары, газы) измеряется приборами барометрического типа (абсолютное давление *P)* или приборами манометрического типа (избыточное или манометрическое давление $P_{\text{ман}}$); в последнем случае абсолютное давление определяется как сумма манометрического давления ($P_{\text{ман}}$) и абсолютного давления окружающей среды (P_0):

$$P = P_0 + P_{\text{ман}}. \quad (9)$$

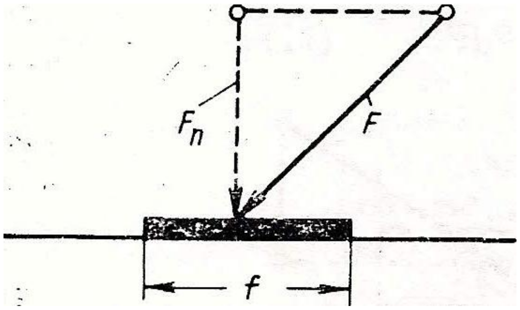


Рис. 3. Давление.

В уравнения термодинамики входят лишь абсолютные давления (P).

г. Температура

Исходное определение температуры: температура есть единственная функция состояния тел, определяющая направление самопроизвольного теплообмена между этими телами (второй постулат термодинамики), т.е. тела, находящиеся в тепловом равновесии, имеют одинаковую температуру в любой температурной шкале (T, t, θ); отсюда следует, что два тела, не соприкасающиеся между собой, но каждое из которых находится в тепловом равновесии с третьим (измерительпый прибор), имеют одинаковую температуру.

Температура измеряется в эмпирических шкалах различными термометрическими приборами, например: *жидкостными и газовыми термометрами* постоянного давления ($P = idem$), в которых происходит изменение объема термометрического тела (датчик — жидкость или газ) при изменении температуры этого тела, или газовыми термометрами постоянного объема ($V = idem$), в которых происходит изменение давления газа при изменении его температуры;

термометрами сопротивления, в которых происходит изменение электрического сопротивления проводника (датчик) при изменении его температуры;

термоэлектрическими пирометрами, в которых два проводника из различных материалов (датчики) образуют замкнутую цепь и имеют два спая, причем в цепи возникает электродвижущая сила, пропорциональная разности температур спаев;

оптическими пирометрами, в которых используется зависимость интенсивности монохроматического излучения от температуры и длины волны.

Приведение показаний различных термометрических приборов к единой объективной шкале (термодинамическая температурная шкала) осуществляется на основе дифференциальных уравнений термодинамики.

д. Термодинамическое равновесие; равновесные процессы; обратимые процессы

Термодинамическое равновесие элементов тела или системы тел есть такое состояние

теплового, химического и т. п. равновесий элементов тела или системы, которое без внешнего воздействия может сохраняться как угодно долго; такие системы называются равновесными.

Равновесным процессом называется непрерывная последовательность равновесных состояний тела или системы тел, осуществляющих рассматриваемый равновесный процесс. Примером равновесного процесса может служить квазистатический (предельно замедленный) процесс теплообмена между телами, находящимися в тепловом равновесии.

Обратимым процессом называется такой процесс, который в условиях изолированной системы, т. е. без внешнего воздействия, допускает возможность возврата этой системы из конечного состояния в исходное путем обратного процесса (условие необходимое и достаточное). В обратимом процессе должны быть исключены необратимые явления (трение, диффузия, неравновесный теплообмен и др.), поэтому обратимые процессы следует рассматривать как наиболее идеализированные процессы.

Равновесный и обратимый процессы, составляющие одну и ту же последовательность равновесных состояний, в дальнейшем называются *конфигуративными.* Графические изображения таких процессов тождественны, но при этом внешние эффекты процессов (работа, теплообмен) будут различны, так как в реальном равновесном процессе, в отличие от обратимого, неизбежны необратимые явления (трение, диффузия, неравновесный теплообмен и т. п.). В дальнейших исследованиях термодинамических процессов и состояний термодинамических систем основными понятиями являются понятия равновесной системы и равновесного процесса. Во всех случаях, когда особенности состояний термодинамических систем и характер течения реальных термодинамических процессов особо не обусловлены, понятие «состояние» отождествляется с понятием «равновесное состояние», а понятие «процесс» — с понятием «равновесный процесс».

Обычно исходят из предпосылки, что переход от одного равновесного состояния к другому, связанный с нарушением предшествующего равновесного состояния и стабилизацией последующего, возможен лишь квазистатически (т. е предельно замедленно). Нужно, однако, заметить, что в расчетные соотношения феноменологической термодинамики и в состав соответствующих средств описания процессов *время не входит* (например, индикаторная диаграмма в координатах давление — объем непосредственно не содержит указаний о продолжительности и темпах течения процесса) Отсюда непосредственно следует, что если измерительный прибор фиксирует некоторые значения параметров состояния термодинамической системы (давление, объем, темперагура и т.п.), то вполне допустимо рассматривать эти состояния definitio (по определению) как равновесные, а изображение реального процесса в термодинамических координатах — как изображение реального необратимого равновесного процесса.

е. Термодинамическая система

Простейшая термодинамическая система, или *простое тело*, есть такая равновесная система, физическое состояние которой вполне определяется значениями двух независимых переменных — функций состояния простого тела (x, y), например значениями температуры и удельного объема (t, ϑ) или давления и удельного объема (P, ϑ).

Выражение зависимости трех характеристик состояния простого тела (x, y, z), являющихся попарно независимыми, называется уравнением состояния этого тела:

$$\varphi(x, y, z) = 0. \qquad (10)$$

Простыми телами являются *изотропные тела* (isos— равный, tropos — направление, в целом — равенство характеристик состояния и физических свойств тела во всех его точках и во всех направлениях), в частности: газы, пары, жидкости и многие твердые тела, находящиеся в термодинамическом равновесии и не подверженные действию поверхностного натяжения, гравитационных и электромагнитных сил и химических превращений. В дальнейшем принимается следующее определение таких простых тел: ни в одном из достижимых состояний температура (t) и давление (P) простого тела не могут быть определены в зависимости от одного лишь удельного объема.

Возможны такие простые термодинамические системы, состояние которых описывается не значениями температуры и удельного объема *(t, ϑ)* или давления и удельного объема *(P, ϑ)*, а другими парами независимых переменных. К числу таких простых систем принадлежат идеальные (математические) пленки, состояние которых можно характеризовать значениями температуры и поверхности пленки *(t, f)* или значениями поверхностного натяжения и поверхности пленки (σ, f) .

Вообще, как это следует из дифференциальных соотношений термодинамики, состояние всякой равновесной термодинамической системы можно характеризовать значениями температуры и деформационных координат (t_i, x_i) или значениями сопряженных координат термодинамической работы) x_i, F_i (Н. И. Белоконь. «Термодинамика», Госэнергоиздат, 1954).

ж.Работа

Элементарная работа обратимого процесса, в обычном определении механики, есть произведение проекции (F_s) силы (F) на величину элементарного перемещения точки приложения силы (рис. 4):

$$\delta L = F_s ds, \qquad \text{(а)}$$

$$F_s = F cos(F, s). \qquad \text{(б)}$$

Работа есть эффект перемещения силы и выражается как произведение двух независимых величин (F_s, ds). Следовательно, выражение элементарной работы не является полным дифференциалом и, соответственно, для выражения элементарной работы в дальнейшем используется общий символ бесконечно малых величин (δ).

В простейшем случае элементарная работа сжимаемых тел определяется в зависимости от величины давления (напряжения) и изменения объема (рис. 5 и 6):

$$F_s = Pf \qquad \text{(в)}$$

$$ds = \frac{1}{f} dV \qquad \text{(г)}$$

Отсюда (а), (в), (г) расчетное выражение элементарной работы в обратимом процессе изменений объема сжимаемого тела при изменении состояния этого тела в *замкнутом пространстве:*

$$\delta L = F_s ds = PdV \qquad (11)$$

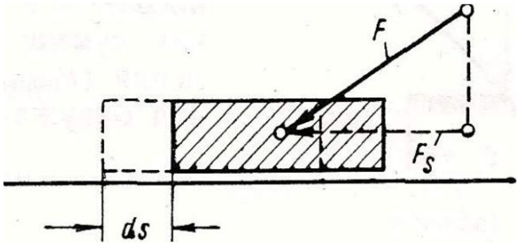


Рис.4. Элементарная механическая работа линейного перемещения.

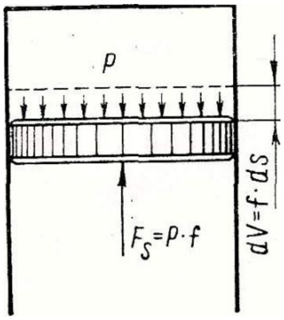


Рис.5. Работа расширения газа или пара в цилиндре поршневой машины.

Выражение элементарной работы обратимого процесса сжимаемого тела (11) в зависимости от абсолютного давления (P) изменения объема (dV) в дальнейшем называется *термодинамической работой изменения объема.*

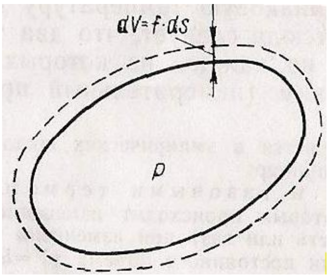


Рис. 6. Работа расширения тела (общий случай изменения объема).

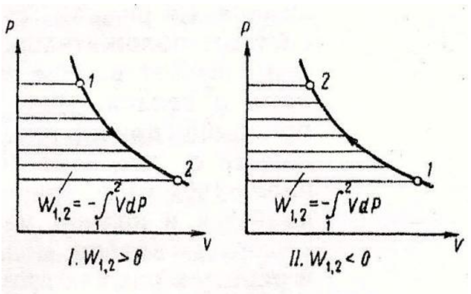


Рис. 7. Термодинамическая работа изменения объема.

Термодинамическая работа обратимого изменения объема измеряется величиной площади в координатах $P - V$ (рис.7):

$$L_{1,2} = \int_1^2 PdV = P_m \int_1^2 dV = P_m(V_2 - V_1). \quad (11а)$$

Интегральное определение величины термодинамической работы (11а) возможно лишь при наличии уравнения связи между давлением и объемом:

$$\varphi(P,V) = 0. \quad (11б)$$

Удельная термодинамическая работа обратимого изменения объема есть работа , отнесенная к единице стандартного веса рабочего тела ($G = idem$)

$$\delta l = \frac{1}{G}\,\delta L = \frac{1}{G} PdV = Pd\vartheta, \quad (12)$$

$$l_{1,2} = \int_1^2 Pd\vartheta = P_m \int_1^2 d\vartheta = P_m\,(\vartheta_2 - \vartheta_1). \quad (12а)$$

Интегральное определение удельной термодинамической работы изменения объема (12а) возможно лишь при наличии уравнения процесса в форме уравнения связи давления (напряжения) и удельного объема рабочего тела (§5):

$$\varphi(P,\vartheta) = 0. \quad (12б)$$

Термодинамическая работа изменения объема определяется в координатах давление – объем *(P — V)* независимо от свойств рабочего тела ; на этом основании координаты $P — V$ называются *универсальными координатами термодинамической работы* (L); очевидно, также, что координаты $P — \vartheta$ являются универсальными координатами удельной термодинамической работы (t) систем постоянной массы ($G = idem$ или $M_0 = idem$).

Термодинамическая работа изменения объема ($\delta L = PdV$ или $\delta l = Pd\vartheta$) является единственной формой работы простых тел (§2) *в замкнутом пространстве .*

Изображение реального процесса изменения объема рабочего тела (рис.5) может рассматриваться как изображение *конфигуративного обратимого процесса*, т.е. обратимого процесса, имеющего то же графическое изображение, что и реальный процесс (§2п. **д**). Отсюда следует, что эффективная работа реального процесса равна разности обратимой работы изменения объема (11) – (12) и необратимых потерь (δL^{**}):

$$\delta L^{*} = \delta L - \delta L^{**};\ L^{*}_{1,2} = L_{1,2} - L^{**}_{1,2} \tag{13}$$

Работа, потерянная в необратимых процессах (δL^{**}), превращается в тепло внутреннего теплообмена (§ 4).

В общем определении термодинамической работы любых тел и систем тел используется термин обобщенной силы (F_i) как множителя пропорциональности между величиной элементарной работы данного вида (δL_i) и соответствующей обобщенной деформацией (dx_i):

$$\delta L_i = F_i dx_{i.} \tag{14}$$

Деформационная координата (x_i) и соответствующая обобщенная сила (F_i) называются *сопряженными координатами.*

Некоторые частные случаи.

I. Если в качестве обобщенной деформации фигурирует линейное перемещение (ds), то обобщенной силой является величина силы, действующей по направлению перемещения (F_s):

$$\delta L_i = F_s ds, \tag{14а}$$

$$F_s = F cos(F, s). \tag{14б}$$

Величина механической работы может быть также выражена в зависимости от проекции силы и перемещения по осям пространственной системы координат (x, y, z):

$$\delta L_i = X dx + Y dy + Z dz. \tag{14в}$$

II. Если обобщенной деформацией является изменение объема (dV), то обобщенная сила есть давление сплошных масс или напряжение при растяжении и сжатии твердых тел (P):

$$\delta L_i = P dV. \tag{14г}$$

III. Если обобщенной деформацией является угол поворота $(d\varphi)$, то обобщенная сила есть крутящий момент $(M_{\varphi:})$

$$\delta L_i = \pm M_\varphi d\varphi \tag{14д}$$

Знак деформации $(\pm d\varphi)$ определяется в зависимости от способа отсчета углов (φ).

IV. Если обобщенной деформацией является изменение величины поверхности пленки (df), то обобщенная сила есть поверхностное натяжение (σ):

$$\delta L_i = -\sigma df. \tag{14е}$$

V. Если обобщенной деформацией является элементарная величина электрического заряда (de) или количество электричества $(de = I d\tau)$, то обобщенная сила есть разность потенциалов (E):

$$\delta L_i = E de \tag{14ж}$$

Работа в единицу времени (мощность):

$$N_i = \frac{\delta L_i}{d\tau} = E\frac{de}{d\tau} = EI. \qquad (14з)$$

В наиболее общем случае термодинамическая работа любых тел и систем тел определяется как сумма работ всех обобщенных сил:

$$\delta L = \sum_{i=1}^{i=n} \delta L_i = \sum_{i=1}^{i=n} F_i d\, x_i \qquad (15)$$

Дифференциальные выражения работы в общем случае (15) не являются полными дифференциалами, поэтому интегрирование возможно лишь при наличии уравнений зависимости обобщенных сил *(F_i)* и обобщенных координат (x_i):

$$L_{1,2} = \sum_{i=1}^{i=n} \int_1^2 F_i dx_i. \qquad (15а)$$

$$\varphi(F_i x_i) = 0; \quad i = 1,2,\dots,n \qquad (15б)$$

Выражение эффективной работы в общем случае *(δL^{**}* — потери работы в эффективном процессе, характеризующие прямые превращения работы в тепло путем трения, электронагрева и т. п.):

$$\delta L^{*} = \delta L - \delta L^{**} = \sum_{i=1}^{i=n} F_i\, dx_i - \delta L^{**}. \qquad (16)$$

Работа, потерянная в необратимых процессах (δL^{**}), превращается в тепло внутреннего теплообмена §4).

з. Потенциальная работа

Потенциальной работой будем называть работу обратимого перемещения сплошных масс (жидкости, пары, газы) из области одного давления (P_1) в область другого давления (P_2), т.е. *потенциальная работа есть обратимая работа потока, возникающая под действием разности потенциалов* ($P_1 - P_2 \neq 0$).

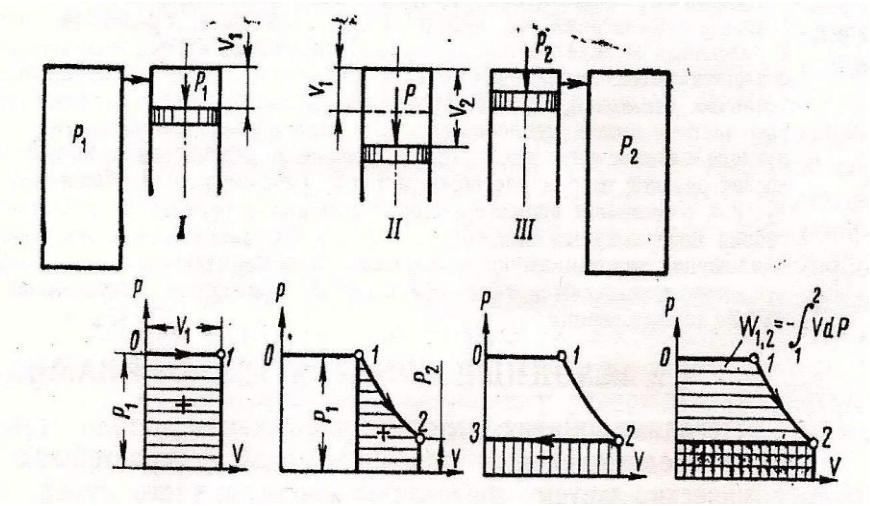


Рис. 8. Слагаемые потенциальной работы как работы перемещения вещества из области одного давления (P_1) в область другого давления (P_2).

Основные этапы (стадии) потенциальной работы (рис.8) - наполнение (L_I) расширение (L_{II}) и выталкивание (L_{III}):

$$L_I = \int_0^{V_1} P_1\, dV = P_1 \int_0^{V_1} dV = P_1 V_1, \qquad (а)$$

$$L_{II} = \int_1^2 PdV, \quad (б)$$

$$L_{III}= \int_{V_1}^{0} P_2\, dV = P_2 \int_{V_2}^{0} dV = -\, P_2 V_2. \quad (в)$$

Потенциальная работа перемещения вещества (рис. 9) из области одного давления (P_1) в область другого давления (P_2):

$$W_{1,2} = L_I + L_{II} + L_{III} = P_1V_1 - P_2V_2 + \int_1^2 PdV = \int_1^2 PdV - \int_1^2 d(PV) = -\int_1^2 VdP. \quad (г)$$

Элементарные величины потенциальной работы соответствуют бесконечно малым изменениям давления δW — элементарная потенциальная работа любого количества вещества; δw —элементарная удельная потенциальная работа):

$$\delta W = -VdP \quad (17)$$

$$\delta w = \frac{1}{G}\delta W = -\vartheta dP. \quad (17а)$$

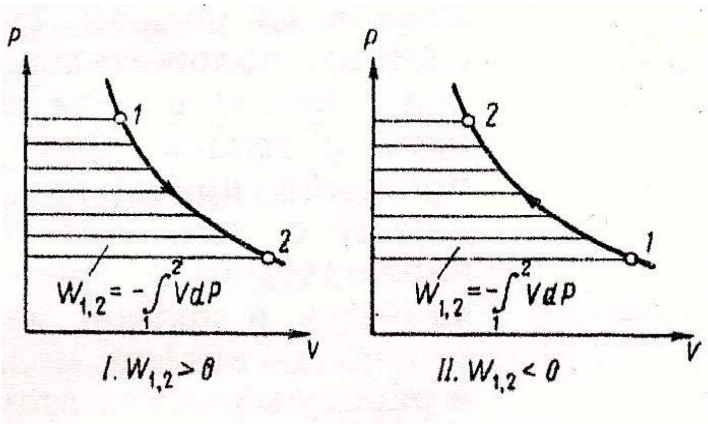


Рис.9. Потенциальная работа перемещения вещества из области одного давления (P_1) в область другого давления (P_2).

Потенциальная работа положительна при перемещении рабочего вещества из области высшего давления в область низшего давления $(P_1 > P_2)$; этим объясняется появление в дифференциальных выражениях потенциальной работы (17) и (17а) знака минус (работа положительна при отрицательном приращении давления $dP < 0$).

Величина потенциальной работы определяется независимо от свойств рабочего тела и измеряется величиной площади в универсальных координатах термодинамической работы давление— объем ($P - V$ или $P - \vartheta$):

$$W_{1,2} = -\int_1^2 VdP = -V_m \int_1^2 dP = V_m\,(P_1 - P_2), \quad (18)$$

$$w_{1,2} = -\int_1^2 \vartheta dP = -\vartheta_m \int_1^2 dP = \vartheta_m \int_1^2 dP = \vartheta_m (P_1 - P_2). \quad (18a)$$

При вычислении интегральной величины потенциальной работы (18) и (18а), как и в случае вычисления интегральной величины термодинамической работы изменения объема (11а) и (12а), должно быть задано уравнение процесса изменения состояния рабочего тела (11б) и (12б): $\varphi(P, V) = 0$ — для интегрального выражения работы любого количества вещества или $\varphi(P, V) = 0$ – для интегрального выражения удельной работы (§ 5).

Простейшие частные случаи потенциальной работы как работы перемещения сплошных масс:

а) положительная работа ($W_{1,2} > 0$) поршневой машины или турбины с полным расширением рабочего вещества (пар, газ) от начального давления при впуске (P_1) до конечного противодавления среды ($P_2 < P_1$), в которую осуществляется выхлоп (конденсатор в паровых двигателях с конденсацией пара, наружный воздух в двигателях внутреннего сгорания и в паровых двигателях, работающих на выхлоп в атмосферу, и т.п.);

б) отрицательная работа ($W_{1,2} < 0$) компрессоров и насосов, нагнетающих жидкости, пары и газы из области низших давлений ($P_2 > P_1$);

в) положительная теоретическая работа истечения сплошных масс (жидкости, пары и газы) из области высшего давления в область низшего давления в соплах ($P_2 > P_1$) или отрицательная теоретическая работа сжатия в диффузорах ($P_2 > P_1$)..

Потенциальная работа ($W_{1,2}$) обратимого перемещения вещества из области одного давления (P_1) в область другого давления (P_2) *не зависит от вида машин и аппаратов*, в которых осуществляются соответствующие обратимые процессы, (поршневые машины, турбомашины, сопла и диффузоры и др.). Этот вывод непосредственно следует из закона сохранения энергии: если на прямом обратимом пути ($P_1 \rightarrow P_2$) в аппарате *А* получена потенциальная работа, (W_A), а на том же, на обратном, пути ($P_2 \rightarrow P_1$) в аппарате *В* затрачена потенциальная работа (W_B), то должно быть принято $|W_A| = |W_B|$ иначе система аппаратов $A + B$ будет простейшим вечным двигателем I рода (Perpetuum mobile Iрода).

Потенциальная работа (δW), как и термодинамическая работа (δL), есть сумма эффективной работы (δW^*) и необратимых потерь работы (δW^{**}):

$$\delta W = -VdP = \delta W^* + \delta W^{**}. \quad (19)$$

Потенциальная работа, потерянная в необратимых процессах превращается в тепло внутреннего теплообмена (§4).

Эффективная термодинамическая работа вещества в замкнутом пространстве ($\sigma L^* = \delta L - \delta L^{**}$) и эффективная потенциальная работа ($\delta W^* = \delta W - \delta W^{**}$) непосредственно передаются телам внешней системы (δL^*_{cz}), включая работу *деформации окружающей среды*, и используются для изменения энергии внешнего положения рабочего тела (dE_{cz}):

$$\delta L^* = \delta L^*_{cz} + dE_{cz}, \quad (20)$$

$$\delta W^* = \delta L^*_{cz} + dE_{cz}. \quad (20a)$$

В условиях механических процессов $(dE_{cz} = M_0 c_E dc_E + M_0 g dz)$ *уравнения распределения* термодинамической и потенциальной работ формулируются следующим образом:

$$\delta L = \delta L_{cz}^{*} + M_0 d\left(\frac{c_E^2}{2}\right) + M_0 g dz + \delta L^{**}, \qquad (21)$$

$$\delta W = -VdP = \delta L_{cz}^{*} + M_0 d\left(\frac{c_E^2}{2}\right) + M_0 g dz + \delta W^{**}, \qquad (21a)$$

где c_E — приведенная скорость поступательного и вращательного движения тела;
dz —изменение высоты центра тяжести в поле тяготения.

В простейшем случае потенциальная работа обращается на повышение кинетической энергии поступательного движения и изменение высоты центра тяжести перемещаемых масс (теоретические процессы истечения: $\delta W^{**} = 0$ и $\delta L_{cz}^{*} = 0$):

$$-VdP = M_0 d\left(\frac{c^2}{2}\right) + M_0 g dz.$$

Заменяем:

$$\frac{V}{M_0} = \frac{g_n}{G} V = g_n \vartheta,$$

$$-\frac{VdP}{M_0} = -g_n \vartheta dP = g_n \delta w.$$

Соответственно формулируется уравнение распределения (использования) потенциальной работы в обратимых процессах истечения сплошных масс:

$$\delta w = -\vartheta dP = d\left(\frac{c^2}{2g_n}\right) + \frac{g}{g_n} dz. \qquad (22)$$

Уравнения распределения потенциальной работы (21 а) и (22) могут быть положены в основу учения об истечении жидкостей, паров и газов.

Уравнение распределения потенциальной работы при истечении (22) тождественно известному написанию уравнения Бернулли (подстановка $g_n \vartheta = \frac{g_n}{\gamma} = 1/\rho$):

$$\frac{dP}{\rho} + d\left(\frac{c^2}{2}\right) + g dz = 0 \qquad (22a)$$

В результате деления слагаемых уравнения Бернулли (22а) на величину истинного ускорения (g) получим:

$$\frac{dP}{Y_F} + \frac{1}{g} d\left(\frac{c^2}{2}\right) + dz = 0\,. \qquad (22б)$$

Истинный удельный вес тел Y_F, зависящий от величины истинного ускорения в пункте измерения (g), не является термодинамической величиной, поэтому использование уравнения Бернулли в форме закона сохранения суммы трех высот (22б) не может быть рекомендовано.

и.Тепло и теплообмен

Тепло, в обычном смысле этого слова, есть *количество энергии*, передаваемой от одного тела к другому путем непосредственного соприкосновения (теплопроводности) и излучения;

Теплообмен (процесс) *есть форма передачи энергии* от одних тел к другим путем теплопроводности и излучения (теплообмен при смешении и конвективных переносах является частным видом передачи тепла путем теплопроводности).

Теплообмен между двумя телами не может быть осуществлен при наличии между ними теплоизолирующей (адиабатической) перегородки или, если одно из тел обладает свойствами такой перегородки.

Количество тепла, получаемое каким-либо телом, есть эффект процесса, зависящий от вида процесса, поэтому элементарные количества тепла, аналогично определениям работы $(\delta L, \delta l,)$ рассматриваются как бесконечно малые величины, не являющиеся полными дифференциалами: δQ -- элементарное количество тепла, полученное телом или системой тел; δq — элементарное количество тепла, отнесенное к единице стандартного веса тела $(\delta Q = G\delta q)$.

к. Системы единиц мер

Основой всех применяемых в настоящее время систем единиц мер следует считать систему механических единиц. Практически все системы механических единиц являются системами трех эталонов: эталон линейных единиц (метр, фут и т.п.) или эквивалентное определение длины волны стандартного источника излучения; эталон массы (килограмм, фунт и т. п.) и определение единицы времени — секунды, в принципе общее для всех систем (через определение продолжительности годового обращения земли вокруг солнца).

В качестве связующего соотношения между единицами силы, массы, протяженности и времени принято использовать соответствующий закон динамики т.е. уравнение связи силы, массы и ускорения. В соответствии с изложенными выше соображениями (§2, п. **а**), этот закон может быть сформулирован следующим образом:

$$\lim_{\vartheta \to 0} F = M_0 \frac{d\vartheta}{d\tau}, \tag{23}$$

где M_0 -- расчетная масса покоя тела (мера инерции покоящегося тела).

В свете рассматриваемого соотношения (23) следует различать два вида систем единиц.

I. Физические системы единиц, в которых эталон массы (1 *кг*, 1 фунт и т. п. отождествляется единицей расчетной массы.

К группе физических систем единиц относятся: международная метрическая система единиц килограмм-метр-секунда (СИ), система грамм-сантиметр-секунда (СГС), система метр-тонна-секунда (МТС) и т.п. В физических системах производными являются единицы силы, давления, работы и т. п.

II. Технические системы единиц, в которых в качестве единицы силы принимается такая сила, которая сообщает эталонной массе (1 *кг*, 1 фунт и т. п,) принятое стандартное ускорение (g_n).

Наиболее известной системой этой группы является метрическая техническая система килограмм-сила-метр-секунда (кГ-м-сек или кгс-м-сек), в которой принято следующее стандартное ускорение:

$$g_s = 9{,}80665 \text{ м/сек}^2 \tag{24}$$

В технических системах производными являются единицы массы, давления работы и т. п.

В качестве преимущественной системе единиц в СССР и в ряде зарубежных стран принята международная система единиц (СИ); одновременно широко применяется единица силы (*кГ* или *кгс*) из технической системы единиц.

Кроме механических единиц, в термодинамике используются единицы измерения температуры ℃, ℉ и др.) и количества тепла (ккал, британская тепловая единица и др.); в системе СИ единицы работы и количества тепла отождествлены.

Представляется очевидным, что написание математических выражений основных принципов и расчетных соотношений термодинамики не должно быть подчинено особенностям построения системы единиц. Исходя из этих соображений, автор предложил («Термодинамика. Госэнергоиздат, 1954) метод обобщения расчетных соотношений термодинамики, основанный на введении двух характеристик любой системы единиц (g_n, A). Принципиальные положения этого метода основаны на особенностях феноменологического описания явлений природы.

I. Масса покоя тела M_0, являющаяся мерой инерции этого тела, может быть принята пропорциональной *количеству вещества (G)*:

$$M_0 = \frac{G}{g_n}, \tag{25}$$

где g_n-- первая принятая характеристика системы единиц, являющаяся также характеристикой инерционных свойств материи.

Сравнивая исходные соотношения (23) и (25), приходим к общему определению силы:

$$\lim_{\vartheta \to 0} F = M_0 \frac{d\vartheta}{d\tau} = \frac{G}{g_n} \cdot \frac{d\vartheta}{d\tau} \tag{26}$$

или

$$g_n = \lim_{\vartheta \to 0} \frac{d\vartheta}{d\tau} \cdot \frac{G}{F}; \quad M_0 = \frac{G}{g_n}. \tag{27}$$

Последними соотношениями (27) определяются размерности первой характеристики (g_n) и расчетной массы (M_0); расчетные значения первой характеристики (g_n) табл. 1.

Таблица 1

Первая характеристика системы единиц (g_n)

Наименование системы.	СИ (SI); СГС (CGS)	*Кг-кГ-м-сек* (KGMS)	Фунт-фунт сила-фут-сек (Lb-Lbf-s)
g_n	1	$9{,}80665 \frac{\text{м}}{\text{сек}^2} \cdot \frac{\text{кг}}{\text{кГ}}$	$32{,}17405 \frac{\text{фут}}{\text{сек}^2} \times \frac{\text{фунт}}{\text{фунт сила}}$

Производные единицы получаются по правилу когерентности, (единичных соотношений): единица силы сообщает единице расчетной массы M_0единичное ускорение; единица работы равна произведению единицы силы на единицу длины (единицу линейного перемещения) и т. д.

II. Тепло и работа—принципиально различные термодинамические величины (эффекты термодинамических процессов); единица измерения этих величин связана известным соотношением термодинамики—значением термического эквивалента работы (§ 4), который является второй характеристикой системы единиц (A). Термический эквивалент, являющийся также символом эквивалентности *превращений* энергии, обычно рассматривается как постоянная величина, однако в рамках современной термодинамики этот вопрос еще требует особого обсуждения.

Единицы работы *(нм)* и тепла *(дж)* в системе СИ тождественны и имеют одинаковые условные обозначения *(дж* по ГОСТ 9867 — 61), однако, учитывая принципиальные различия этих термодинамических

величин, автор считает необходимым сохранить исходное различие в условных обозначениях; *нм* (ньютон-метр) для единиц работы и *дж* (джоуль) для тепловых единиц,

III. В практике всех народов, в прошлом и в настоящее время, в качестве единицы количества вещества *(G)* определяемого путем взвешиваемого на рычажных весах, принимался и принимается соответствующий эталон (килограмм, фунт и т. п.), *независимо от того, является или не является этот эталон единицей расчетной* массы (M_0). На этом основании будем называть подобные эталоны не эталонами массы (меры инерции), а эталонами *количества вещества* и, соответственно с этим, будем включать наименования эталонов в условные обозначения систем единиц (например, *кг-кГ-м-сек* вместо *кГ-м-сек).*

Понятие количества вещества чуждо механике и не входит в состав терминов систем единиц; по-видимому, это обстоятельство играет немаловажную роль и калейдоскопической смене систем единиц в течение последних десятилетий (СГС, *кГ-м-сек,* МТС, СИ).

Единицы измерения термодинамических величин приведены в табл. 2.

Таблица2

Единицы измерения основных термодинамических величин

Наименивание единиц	Определения	Обозначения	
		русские	Международные
Единица времени *секунда*	1:31556925,9747 часть тропического года 1900, января 0 (или 1:86400 средних солнечных суток тропического года 365,24219878 суток	сек	sec
Единица длины *метр*	Единица длины, равная 1650763,73 длин волн в вакууме излучения, соответствующего переходу между уровнями $2p_{10}$ и $5d_5$ атома криптона 86. (до введения системы СИ за единицу длины принимался прототип метра: нарезная платино-иридиевая мера, хранящаяся в международном бюро мер и весов в Севре, Франция)	м	m
Единица количества вещества(G) – *Килогррамм*	Эталон – международный прототип килограмма: платино-иридиевая гиря, хранящаяся в международном бюро мер и весов (единица расчетной массы M_0 в системе СИ)	Кг	Kg
Термодинамическая Температурная Шкала	Шкала Кельвина – термодинамическая температурная шкала, в которой для температуры тройной точки воды установлено значение $273{,}16^0K$ (точно): *T* – абсолютная термодинамическая температура (шкала Кельвина); *t = T - 273,15* – температура по смещенной шкале (шкала Цельсия)	° K ℃	° K ℃
	Единица измерения температуры и размерность разности температур *(ΔT, Δt):* по термодинамической шкале по практической международной шкале	град K град C	deg K deg C
Единица силы	Сила, которая сообщает единице расчетной массы (M_0) единичное ускорение $1м/сек^2$ Система СИ (($g_n = 1$): 1ньютон= *1кг·м/сек*^{2} Система *кг-кГ·м-сек* ($g_n = 9{,}80665$ м·*кг*/сек^2 · *кГ*): 1 килограмм сила	н кГ (или кгс)	N kG (или kgf)
Единица работы	Произведение единицы силы на единицу длины Система СИ: 1 ньютон-метр Система *кг-кГ-м-сек*: 1 килограммометр	н/м кГм	N/m kGm
Тепловая единица	Система СИ: 1джоуль = 1 ньютон-метр Система *кг-кГ-м-сек*: 1 килокалория = 4186,8 *дж* = 426,935 *кГм*	дж ккал	J kcal

3. ФИЗИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА

а. Виды агрегатного состояния

Различают следующие виды агрегатного состояния простых тел: твердое, жидкое и газообразное. Для твердых тел характерны различия структурного строения — аморфные состояния высоковязких тел, в которых процессы кристаллизации сильно затруднены значительным внутренним трением частиц (смолы), и кристаллические структуры собственно твердых тел.

Переход химически однородного (однокомпонентного) простого тела из одного вида агрегатного состояния в другое характеризуется диаграммой агрегатных состояний — фазовой диаграммой (рис. 10).

Переход тела из жидкого состояния (II) в газообразное *(пар III)* при постоянной температуре протекает с сообщением тепла и называется процессом *испарения* (кипения); обратный процесс превращения пара (III) в жидкость (II), протекающий с отъемом того же количества тепла, называется *конденсацией*.

Переход вещества из твердого состояния (I) в жидкое (II) называется *плавлением* (обратный процесс— затвердевание). Точка пересечения линий испарения и плавления в координатах давление – температура (точка А на рис. 10) называется *тройной точкой* ; давление и температура однокомпонентного вещества в тройной точке $(P_A,\ t_A)$ принадлежит к числу термодинамических констант этого вещества (например, тройная точка воды характеризуется следующими данными: $t_A = +0{,}01°\mathrm{C}$; $P_A = 4{,}58$ *мм рт.* $=$ $0{,}00623$ *кГ*/*см*^{2}).

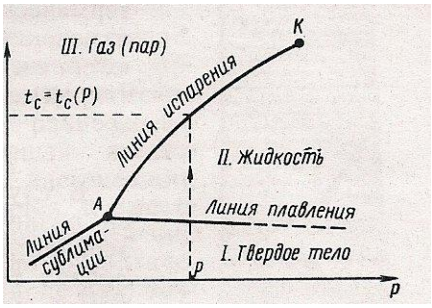


Рис. 10. Диаграмма фазовых состояний чистого вещества (однокомпонентная система).

В тройной точке берет начало линия возгонки или сублимации (переход твердого вещества в газ).

Линии фазовых превращений в координатах давление —температура (рис. 10) являются изображениями термодинамического равновесия *двухфазовых систем*: линия испарения—равновесие пара и жидкости (насыщенный или влажный пар); линия плавления — равновесие жидкой и твердой фаз; линия сублимации — равновесие пара (газа) и твердой фазы. Уравнение каждой линии фазовых превращений (φ_i) характеризует зависимость температуры рассматриваемого фазового превращения от давления (или наоборот):

$$\varphi_i\,(P, t) = 0. \qquad (28)$$

Состояние всякой двухфазной системы данного вещества определяется значением температуры (t) или давления (P) и концентрацией одной из двух фаз (x); состояние в тройной точке (область A) характеризуется значениями концентраций двух фаз из трех (x_1, x_2).

Теплоты испарения, плавления и сублимации есть теплоты изотермических превращений, т. е. превращений, протекающих без изменения температуры вещества, поэтому обычно они называются скрытыми теплотами фазовых превращений (скрытые теплоты испарения, плавления и сублимации):

$$r_i = r(t) = r_1(P). \tag{29}$$

В случае химически неоднородной (многокомпонентной) смеси различных жидкостей пространство над свободным уровнем зеркала жидкости заполнено смесью паров всех жидкостей. В условиях термодинамического равновесия пары любой смеси жидкостей находятся в состоянии полного перемешивания (диффузное равновесие) и образуют одну фазу—газообразную; жидкости-компоненты могут быть в состоянии неразделимой смеси (одна фаза) или разделены по компонентам (любое число жидких фаз).

Понятия фазы и вида агрегатного состояния вещества, совпадающие для чистых (химически однородных) веществ, в общем случае различны. Фазами системы называются физически различные и механически разделимые части системы; фазы могут быть разделены поверхностями соприкосновения (например, вода — лед, пар — жидкость и т. п.). В термодинамической системе может быть только одна газовая фаза (индивидуальный газ или смесь газов), любое количество жидких фаз (несмешивающиеся жидкости) и любое количество механически разделимых твердых фаз.

Твердая фаза однокомпонентных простых тел (например, лед H_2O) может иметь различные структуры (лед I, лед II и т. п.); в связи с этим возможны вторичные *тройные точки* простых тел, в которых сосуществуют жидкая фаза и две модификации твердой фазы или три твердых фазы.

При высокой температуре вещество может приобрести свойства высокоионизированного газа, значительное количество частиц которого электрически заряжено (пламя, взрывы, газовые разряды и т. п.). Такой газ называется плазмой. В этом случае можно получить работу не только за счет изменения объема $(\delta L_1 = PdV)$, но и за счет переноса заряда $(\delta L_2 = Ede)$; это значит (§ 2, п. **е**), что плазма является сложной термодинамической системой, состояние которой характеризуется значениями трех независимых переменных (t, v, e). Плазма может быть рассматриваема как простое тело лишь в весьма слабых полях $(lim\, E = 0)$.

Следует отметить, что простые тела (жидкости, пары, газы) во многих случаях могут приобретать свойства сложных систем (например, в сосудах малых размеров влияние поверхностного натяжения пленки f может сообщить однокомпонентной жидкости свойства сложной системы, состояние которой характеризуется значениями трех независимых переменных *t, v, f)*. В связи с этим, при описании термодинамических состояний жидкостей, паров и газов как простых тел предполагается (§ 2), что эти системы не подвержены действию гравитации, поверхностного натяжения, электромагнитных полей и т. п.

б. Непрерывность однофазового состояния

Основным термодинамическим (феноменологическим) признаком различия видов агрегатного состояния вещества является наличие энергетической границы между фазами: теплота испарения как граница между жидкостью и ее паром и теплота плавления как граница между твердым веществом и жидкостью.

По мере повышения давления различие удельных объемов и прочих физических характеристик равновесных элементов — кипящей жидкости и сухого насыщенного пара — уменьшается, а вместе с тем уменьшается и величина теплоты испарения. В критической

точке K(конечная точка линии испарения —Рис. 10 и 11) исчезают основные различия между жидкостью и ее паром: удельные объемы и прочие характеристики кипящей жидкости и сухого насыщенного пара равны, а скрытая теплота испарения обращается в нуль $(r_k = 0)$.

Параметры критической точки:

P_k — *критическое давление*, при котором и выше которого жидкость не может быть превращена в пар;

t_k —*критическая температура*, при которой и выше которой пар не может быть сконденсирован.

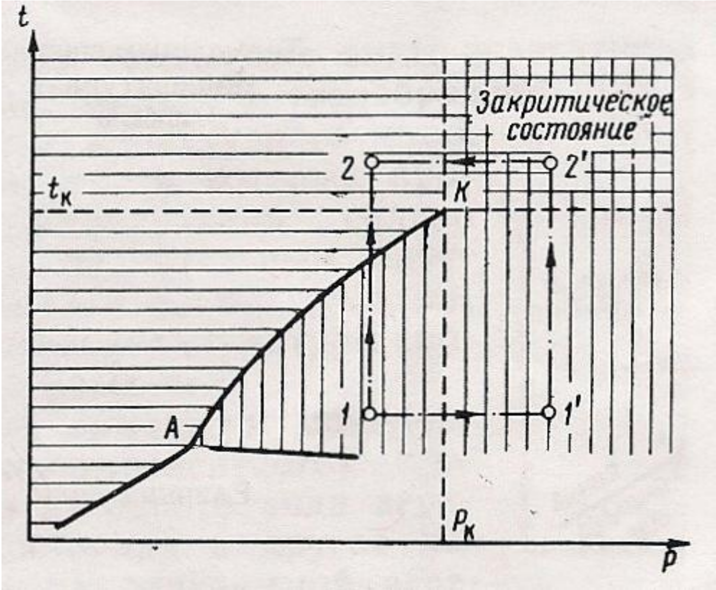


Рис. 11. Закритическое состояние вещества.

Значения критических параметров однокомпонентных веществ приведены в приложении III.

На фазовой диаграмме однокомпонентного вещества (рис. 11) в соответствии с определениями критических параметров нанесены области жидкости и пара, причем оказывается, что критическая точка является началом условных координат новой *области — области закритического состояния* $(P \geq P_k; t \geq t_k)$ в пределах которой вещество может быть только в однофазовом состоянии.

Переход из состояния жидкого (1) в газообразное (2) возможен, помимо прямого пути $(1 - 2)$, также и через закритическую область $(1 - 1' - 2' - 2)$ путем непрерывных изменений, без прохождения энергетического барьера (испарение) и, следовательно, без изменения агрегатного состояния.

Аналогично, переход из жидкого состояния в твердое можно осуществить через переходную однофазовую *область пластического состояния.*

Таким образом, представляется возможным осуществить переход из любого однофазового исходного состояния (твердого, жидкого, газообразного) в любое однофазовое конечное (твердое, жидкое, газообразное) *путем непрерывных изменений,* помимо фазовых энергетических барьеров (испарение, плавление), что является условным признаком *непрерывности однофазового состояния вещества* (§ 10).

Физическое состояние простого тела, по определению (§ 2), вполне характеризуется значениями двух независимых переменных — параметров физического состояния тел.

Переменные однофазовых состояний простых тел $(P, t, \vartheta$ и т. п.) не имеют попарных зависимостей, поэтому для любых трех переменных—характеристик однофазового состояния простых тел — в принципе может быть сформулировано уравнение состояния:

$$\varphi = (P,\ \ t,\ \ \vartheta) = 0. \qquad (30)$$

Точных термодинамических уравнений состояния (30) в настоящее время нет. Известны точные зависимости переменных *P*, ϑ, t лишь для предельных (практически недостижимых) состояний— идеальных газов и несжимаемых тел.

в. Идеальные газы

Учение об идеальных газах базируется на некоторых не вполне точных обобщениях экспериментальных исследований физических свойств реальных газов в XVII -- XIX столетиях. В настоящее время эти обобщения, послужившие основанием вывода известного уравнения состояния идеальных газов $(P\vartheta = RT)$ или являющиеся следствием этого уравнения, называются законами идеальных газов.

Закон Бойля (1662 г.)—Мариотта (1676 г.): «При неизменной температуре $(t = idem)$ произведение абсолютного давления и удельного объема идеального газа сохраняет неизменную величину $(P\vartheta\ = idem)$, т. е. *произведение абсолютного давления и удельного* обьема идеального газа зависит только от температуры (и химической природы) газа»:

$$P\vartheta\ =\ f(t). \qquad (31)$$

Удельный объем идеального газа при температуре 0°С и любом заданном давлении (P):

$$\vartheta_0 = \vartheta_{0,P} = \frac{f(0°C)}{P} = \frac{const}{P}. \qquad (31a)$$

Содержание терминов $idem$ *и const (constant)*, применяемых и в дальнейшем: $idem$ -- переменная величина, сохраняющая в рассматриваемом процессе неизменное значение: $const$ — постоянная (в принципе справочная) величина.

Закон Гей Люссака (1802 г.): «Относительное расширение идеальных газов при неизменном давлении $(P = idem)$ пропорционально повышению температуры»:

$$\frac{\vartheta - \vartheta_0}{\vartheta_0} = \alpha(t - t_0)$$

$$\underline{t_0 = 0°C} \qquad \vartheta = \vartheta_0(1 + \alpha_0 t), \qquad (32)$$

где ϑ-- удельный объем газа при температуре t°С и давлении *P*;

ϑ_0-- удельный объем газа при температуре $t_0 = 0°C$ и давлении *P*;

α_0— температурный коэффициент объемного расширения идеальных газов при $t_0 = 0℃$, сохраняющий одно и то же значение при всех давлениях и одинаковый для всех идеальных газов

$$\alpha_0 = \frac{1}{273{,}15}\ °K^{-1}. \tag{33}$$

Сопоставление законов Бойля (31а) и Гей Люссака (32):

$$\vartheta = \vartheta_0(1+\alpha_0 t) = \frac{const}{P}(1+\alpha_0 t) = \frac{\alpha_0 \cdot const}{P}\left(\frac{1}{\alpha_0}+t\right), \tag{а}$$

$$\alpha_0 \cdot const = R; \quad \frac{1}{\alpha_0} + t = T. \tag{б}$$

Отсюда (а) и (б) *уравнение состояния идеальных газов* (уравнение Клапейрона, 1834 г.):

$$\vartheta = \frac{RT}{P}; \quad P\vartheta = RT, \tag{34}$$

где R — характеристическая постоянная идеального газа;
T — абсолютная температура идеального газа (шкала газового термометра)

$$T = \frac{P\vartheta}{R} = t + \frac{1}{\alpha_0} = t + 273{,}15\,°K. \tag{35}$$

Удельная работа идеального газа в изобарическом процессе ($P = idem$):

$$\delta l_P = Pd\vartheta = Rdt; \;\; l_p = \int_1^2 Pd\vartheta = R(t_2 - t_1) = R\Delta t.$$

Отсюда следует, что характеристическая постоянная идеального газа (R) есть удельная работа газа в изобарическом процессе ($P = idem$) при изменении температуры на один градус:

$$R = \frac{l_p}{\Delta t}. \tag{36}$$

Закон Авогадро (1811 г.): «Объем одного моля идеального газа ($\bar{\vartheta}$) не зависит от природы газа и вполне определяется параметрами физического состояния газа (P, t)»:

$$\overline{\vartheta} = f(P,t). \tag{а}$$

Моль есть количество вещества, стандартный вес которого численно равен молекулярному весу (μ), Отсюда уравнение Клапейрона для одного моля идеального газа:

$$\bar{\vartheta} = \mu\vartheta = \mu R \frac{T}{P}. \quad (б)$$

Сопоставление соотношений (а) и (б) приводит к выводу, что произведение μR есть универсальная (не зависящая от природы газа) характеристическая постоянная идеальных газов:

$$\bar{R} = \mu R = 8314 \text{ нм/кмоль·град С} = 847{,}8 \text{ кГ·м/кмоль·град С}. \quad (37)$$

Соответствующие значения характеристических постоянных идеальных газов $(R = \bar{R}/\mu)$ приведены в приложении I.

Уравнение состояния для одного моля идеального газа (уравнение Авогадро— Клапейрона — Менделеева):

$$P\bar{\vartheta} = \bar{R}T. \quad (38)$$

Величина молярного объема идеальных газов в нормальных физических условиях $(0°\text{C}$, 760 мм рт. ст.):

$$\bar{\vartheta}_{0,760} = \frac{847{,}8 \times 273{,}15}{10332} = 22{,}414 \text{ м}^3/\text{кмоль}. \quad (39)$$

Объем (V) и уравнение состояния любого количества идеального газа ($\bar{G} = G/\mu$ — количество молей):

$$V = \vartheta G = \bar{\vartheta}\,\bar{G}, \quad (40)$$

$$PV = GRT = \bar{G}\,\bar{R}\,T. \quad (41)$$

Уравнение состояния идеальных газов (34) может быть получено при некоторых допущениях на основе кинетической теории газов; основная предпосылка такого рода выводов: идеальный газ есть система свободных материальных точек, не подверженных действию сил взаимного притяжения, отталкивания и т. п. В феноменологической термодинамике ограничиваются формальным определением; идеальные газы есть гипотетические (реально не существующие) газы, подчиняющиеся уравнению Клапейрона.

Удельные объемы реальных газов обычно определяются путем введения поправок к уравнению Клапейрона (z — фактор сжимаемости; $\Delta\vartheta$ — остаточный объем):

$$\vartheta = z\frac{RT}{P} = \frac{RT}{P} - \Delta\vartheta, \quad (42)$$

$$\lim_{P\to 0} \Delta\vartheta = \frac{C_1}{T^n} - C_0. \quad (42а)$$

Предел характеристического соотношения $(P\vartheta/T)$ реального газа при уменьшении давления до нуля:

$$\lim_{p\to 0}\frac{P\vartheta}{T} = R \tag{43}$$

На этом соотношении (43) основан метод экспериментального определения характеристических постоянных идеальных газов,— экстраполяция значений характеристического соотношения $P\vartheta/T$ соответствующего реального газа к пределу $P = 0$ (рис. 12).

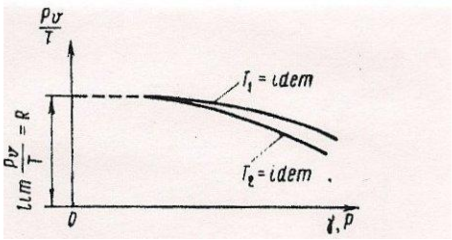


Рис.12. Опытное определение характеристической постоянной идеального газа (R).

г. Несжимаемые тела

Если при независимых изменениях давления и температуры удельный объем какого-либо тела сохраняет неизменную величину, то такое тело будем называть *несжимаемым* (definitio — по определению):

$$\left(\frac{\partial\vartheta}{\partial P}\right)_t = 0;\quad \left(\frac{\partial\vartheta}{\partial t}\right)_P = 0, \tag{44}$$

$$\Delta\vartheta = \left(\frac{\partial\vartheta}{\partial t}\right)_P \Delta t + \left(\frac{\partial\vartheta}{\partial p}\right)_t \Delta P = 0 \tag{44а}$$

Теория предельных состояний простых тел (Н. И. Белоконь. «Термодинамика». Госэнергоиздат, 1954) приводит к выводу, что конденсированные системы (жидкости и твердые тела) приобрегают свойства несжимаемых тел при весьма высоких давлениях, причем в пределе $(P\to\infty)$ величина произведения давления (P) и избыточного объема $(\vartheta-\vartheta_0)$ является линейной функцией температуры $(T<\infty)$:

$$\lim_{P\to\infty}\vartheta = \vartheta_0;\qquad \lim_{p\to\infty}(\vartheta-\vartheta_0) = b + BT, \tag{45}$$

$$\lim_{p\to\infty}\left(\frac{\partial\vartheta}{\partial P}\right)_t = 0;\qquad \lim_{P\to\infty}\left(\frac{\partial\vartheta}{\partial t}\right)_P = 0. \tag{45а}$$

Непосредственное экспериментальное определение величин предельного удельного объема (ϑ_0) и характеристической постоянной конденсированных систем (B) невозможно.

Определение этих постоянных путем обобщения и экстраполяции опытных данных представляет еще некоторые трудности.

§ 4. ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

а. Принцип эквивалентности

Первое начало термодинамики является математическим выражением закона сохранения энергии.

В современной науке роль закона сохранения энергии исключительно велика: законы сохранения материи и энергии являются базой научного естествознания. Предпосылками открытия закона сохранения энергии послужили экспериментальные и теоретические исследования в области физики и химии и успехи развития тепловых двигателей в XVIII и XIX столетиях.

На предварительных этапах борьбы за общее выражение закона сохранения энергии в форме первого начала термодинамики последовательно получены частные выражения закона сохранения энергии: принцип исключенного Perpetuum mobile $\boldsymbol{I}$ рода, закон Гесса и принцип эквивалентности.

Принцип исключенного Perpetuum mobile I рода есть отрицание возможности построения вечного двигателя I рода, т. е. такого двигателя, который без затраты какой-либо энергии может производить механическую работу.

Принцип исключенного Perpetuum mobile I рода в несколько неявной форме использовался в доказательствах отдельных теорем механики (в доказательстве законов равновесия тел на наклонной плоскости, в теории физического маятника, в формулировке принципа возможных перемещений и др.). Невозможность построения Perpetuum mobile I рода как механическими, так и другими средствами стала совершенно ясной лишь в конце XVIII, столетия в связи с безуспешными попытками построения таких двигателей, особенно многочисленными в этом столетии (век увлечения автоматами, доведенными до высокого совершенства).

В 1775 г. Французская Академия объявила «раз и навсегда», что не будет принимать решений проблемы Perpetuum mobile.

В настоящее время принцип исключенного Perpetuum mobile I рода является всего лишь простейшим следствием первого начала термодинамики: вечный двигатель первого рода, будучи осуществлен в рамках какой-либо изолированной системы, способен безгранично увеличивать запас энергии этой изолированной системы, что противоречит постулату первого начала термодинамики — постулату сохранения энергии изолированных систем (§ 1).

Закон Гесса (1840 г.) формулируется как утверждение *о независимости теплового эффекта химических реакций от последовательности этих реакций*: алгебраическая сумма тепловых эффектов некоторого ряда последовательных реакций равна алгебраической сумме тепловых эффектов любого другого ряда реакций, если начальные и

конечные состояния системы и термодинамические пути процессов ($P = idem$ или $V = idem$ и т. п.) одинаковы.

Например, горение углерода по схеме $2C + 2O_2 = 2CO_2$ или по схеме $2C + O_2 = 2CO$ и далее $2CO + O_2 = 2CO_2$ характеризуется тождественностью исходных $(2C + 2O_2)$ и конечных $(2CO_2)$ состояний системы, а потому и суммарные тепловыделения для обеих схем реакции на одинаковом пути ($P = idem, V = idem$ и т. п.) оказываются одинаковыми.

Закон Гесса, предшествовавший открытию первого начала термодинамики, в настоящее время рассматривается как частное выражение первого начала термодинамики в термохимии.

Принцип эквивалентности в его классической формулировке характеризует взаимные превращения тепла и работы:

превращения тепла в работу и работы в тепло осуществляются в одном и том же (строго постоянном) соотношении, которое характеризуется величиной теплового эквивалента работы (тепловой эквивалент работы есть количество теплоты, получаемое при прямой затрате единицы работы, например, в процессе прямого превращения работы в тепло путем трения).

Установление принципа эквивалентности было труднейшим этапом в формировании закона сохранения энергии, поэтому дата установления эквивалентности тепла и работы обычно отождествляется с датой открытия первого начала термодинамики (1842 г.).

В период 1842 — 1850 гг. целый ряд исследователей почти одновременно устанавливает величину теплового эквивалента работы:

1) Р. Майер в 1842 т.— по разности теплоемкостей газов при постоянном давлении и постоянном объеме, на основе воззрений «о сохранении силы» (энергии);

2) Д. П. Джоуль в 1841 — 1843 гг. и Ленц в 1844 г, — по тепловыделению в цепи электрического тока;

3) Кольдинг и Д. П. Джоуль в период 1843 — 1850 гг. — по тепловыделению при трении и т. п.

В настоящее время тепловой эквивалент работы принимается равным следующей величине:

$$A = \frac{1}{426{,}935}\ \text{ккал/кГ}\cdot\text{м} = 1\ \text{дж/нм}, \tag{46}$$

$$1\ \text{н/м} = 1\ \text{дж} = \frac{1}{4186{,}8}\ \text{ккал}, \tag{46а}$$

$$1\ \text{л.с.ч.} = \frac{75\cdot 3600}{426.935} = 632{,}4\ \text{ккал}, \tag{46б}$$

$$1\ \text{квт}\cdot\text{ч} = \frac{10^3\cdot 3600}{4186{,}8} = 859{,}85\ \text{ккал}, \tag{46в}$$

Основное соотношение (46а) является определением тепловой единицы *ккал* — международной килокалории.

б. Первое начало термодинамики как математическое выражение закона сохранения энергии

Современная формулировка первого начала термодинамики по внешнему балансу и последующие построения принципиальных положений классической термодинамики, до второго начала термодинамики включительно, выполнены Рудольфом Клаузиусом (1850—1854 гг.) и В. Томсоном-Кельвином (1851—1857 гг.). Важнейшим моментом в построении первого начала термодинамики последовавшим вслед за открытием принципа эквивалентности является введение понятия внутренней энергии тел (В. Томсон 1851 г.).

С точки зрения кинетической теории строения вещества внутренняя энергия тела измеряется уровнем кинетической энергии молекул этого тела, однако подобные воззрения недостаточны для объяснения всех известных явлений выделения энергии (химические и атомно-ядерные реакции и т. п.). Вопрос об истинной природе внутренней энергии тел тесно связан с изучением строения материи, причем решение этой специальной задачи, базирующееся на представлениях о природе непосредственно ненаблюдаемых явлений, выходит за рамки возможностей лишь одного закона сохранения энергии.

В основу построений основных принципов термодинамики может быть положено лишь такое общее определение внутренней энергии тел, которое не ограничивает возможностей строгого построения термодинамики на базе постулатов общечеловеческого опыта. *Внутренней энергией тела называется полный запас энергии внутреннего состояния тела, определяемый в зависимости от деформационных координат и температуры* (§2, п. **е**):

$$u = u(x_1, x_2, \dots\ x_n, t) \tag{47}$$

Полный запас энергии внутреннего состояния тел (u) не может считаться известным ни на каком уровне развития естествознания, однако это обстоятельство не ограничивает уровня общности и точности математических выражений основных принципов и расчетных соотношений термодинамики, так как в эти соотношения входят лишь величины изменения внутренней энергии как функции состояния $(du, \Delta u)$. В связи с этим внутренняя энергия всегда отсчитывается от принятого условного уровня (например, 0°С и 760 мм рт. ст.).

Принцип существования внутренней энергии термодинамической системы как функции координат состояния этой системы (47) является одним из важнейших следствий исходного постулата первого начала термодинамики,

В качестве исходного постулата первого начала термодинамики принято следующее утверждение (§ 1): *энергия изолированной системы сохраняет постоянную величину при всех изменениях, происходящих в этой системе, или, что то же, энергия не возникает из ничего и не может обратиться в ничто.*

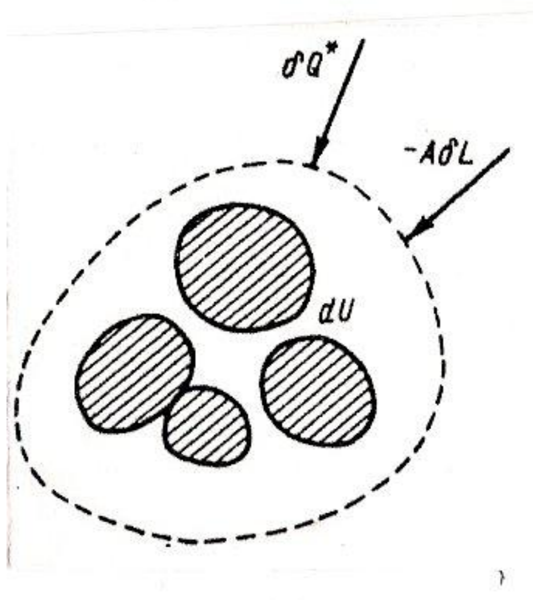


Рис. 13. Внешний баланс термодинамической системы.

При построении термодинамики принимается также, что все возможные энергетические взаимодействия между телами сводятся лишь к передаче тепла и работы. Строго говоря, это утверждение может быть рассматриваемо как второй постулат первого начала термодинамики, если в отношении теплообмена принимается какое-либо , ограничивающее определение (например, если теплообменом называется непосредственная передача энергии теплопроводностью и радиацией). При построении первого начала термодинамики ограничивающие определения теплообмена не являются обязательными, но совершенно необходимо отметить принципиальные особенности работы, как формы энергетического взаимодействия тел*: в условиях обратимого течения явлений все виды работы допускают возможность полных взаимных превращений.*

Принципиальное различие форм передачи энергии (теплообмен и передача работы) в наибольшей мере сказывается в последующих построениях второго начала термостатистики (принцип существования энтропии) и второго начала термодинамики (принцип возрастания энтропии), причем выясняется, что выполнение рабочим телом внешней работы и изменение энергии внешнего положения рабочего тела должны быть отнесены к одной и той же категории явлений. На этом основании в последующих построениях первого начала термодинамики изменения энергии внешнего положения рабочего тела $(\Delta E_{cz} = \Delta E_c + \Delta E_z)$ включены в состав внешней работы тела $\delta L^* = \delta L^*_{cz} + dE_{cz}, §2)$. Тем самым снимается известное утверждение, что соотношения термодинамики сохраняют силу лишь для покоящихся систем.

Итак, теплообмен и передача работы являются единственными видами передачи энергии. Соответственно формулируется исходное выражение первого начала термодинамики по внешнему балансу как математическое выражение закона сохранения энергии (рис. 13*): изменение внутренней энергии тела или системы тел равно алгебраической сумме полученных (переданных) количеств тепла и работы или, что то же, тепло, полученное системой извне* Q^* *последовательно обращается на изменение*

внутренней энергии системы $(\Delta U = U_2 - U_1)$ *и на выполнение (отдачу) внешней работы* (AL^*):

$$U_2 - U_1 = Q^*_{1,2} - AL^*_{1,2}, \quad (48)$$

$$Q^*_{1,2} = U_2 - U_1 + AL^*_{1,2} \quad (48а)$$

или в дифференциальной форме

$$\delta Q^* = dU + A\delta L^*, \quad (49)$$

где $U_2 - U_1 = \Delta U$ —изменение внутренней энергии рассматриваемого рабочего тела или системы тел в конечном процессе;

dU — изменение внутренней энергии тела или системы тел в элементарном процессе;

$Q^*, \delta Q^*$ — количества подведенного извне тепла в элементарном (δQ^*) или конечном Q^* процессах;

$L^*, \delta L^*$ — внешняя (эффективная) работа, выполненная телом в элементарном (δL^*) или конечном (L^*) процессах, выраженная в механических единицах;

A — тепловой (термический) эквивалент механической работы.

Знаки работы и тепла в уравнениях первого начала термодинамики:

$L > 0$ — выполнение рабочим телом положительной работы;

$Q > 0$ — сообщение тепла рабочему телу.

Включение теплового эквивалента работы (A) сообщает всем математическим выражениям первого начала термодинамики общий характер *закона сохранения и эквивалентности превращений энергии.*

Эффективная работа (δL^*) равна, по определению (§2), разности термодинамической работы (δL^*) и необратимых потерь работы (δL^{**}):

$$\delta L^* = \delta L - \delta L^{**}. \quad (а)$$

Потерянная в необратимых процессах работа $(A\delta L^{**})$ превращается в тепло *внутреннего теплообмена* тела; (δQ^{**}); это тепло возвращается рассматриваемому телу или передается телам внешней системы, причем соответственно уменьшается итоговая величина подвода тепла извне:

$$A\delta L^{**} = \delta Q^{**}. \quad (б)$$

С точки зрения первого начала термодинамики, как математического выражения закона сохранения энергии, внутренний теплообмен может иметь любой знак: $\delta L^{**} > 0$ — работа необратимо превращается в тепло (например, путем трения) или $\delta Q^{**} < 0$ —тепло необратимо превращается в работу; в дальнейшем на основе второго начала термодинамики устанавливается, что в системах с положительной абсолютной температурой единственно возможно лишь необратимое превращение работы в тепло:

$$\delta L^{**} > 0. \quad \text{(в)}$$

Полное количество тепла, полученное телом (δQ), характеризует *термодинамический* (приведенный), теплообмен тела и определяется как сумма *двух величин* —тепло, подведенное извне (δQ^{*}), и тепло внутреннего теплообмена (δQ^{**}):

$$\delta Q = \delta Q^{*} + \delta Q^{**}. \quad \text{(г)}$$

Заменяем выражение внешней работы (а) в дифференциальном выражении первого начала термодинамики по внешнему балансу (49):

$$\delta Q^{*} = dU + A\delta L^{*} = dU + A\delta L - A\delta L^{**}, \quad \text{(д)}$$

$$\delta Q^{*} + A\delta L^{**} = \delta Q^{*} + \delta Q^{**} = \delta Q. \quad \text{(е)}$$

Соответственно формулируется выражение первого начала термодинамики *по балансу рабочего тела* (Н. И. Белоконь. «Термодинамика». Госэнергоиздат, 1954):

$$\delta Q = \delta Q^{*} + \delta Q^{**} = dU + A\delta L, \quad (50)$$

$$Q_{1,2} = Q_{1,2}^{*} + Q_{1,2}^{**} = U_2 - U_1 + AL_{1,2} \quad (50а)$$

$$\delta L = \sum_{i=1}^{i=n} F_i \, dx_i \quad (50б)$$

Классическая термодинамика пользуется лишь понятиями внешнего баланса $(\delta Q^{*}, \delta L^{*})$; в связи с этим и в целях упрощения терминологии *первым началом термодинамики* в дальнейшем называется выражение первого начала термодинамики *по внешнему балансу* (48) и (49), а *первым началом термостатики* — выражение первого начала термодинамики по балансу рабочего тела (50). Тот же принцип классификации используется и в дальнейшем: принцип существования абсолютной температуры и энтропии, являющийся развитием первого начала термостатики и второго постулата, называется вторым началом термостатики, а соответствующее неравенство, вытекающее из классической системы внешних балансов и исходного постулата необратимости — вторым началом термодинамики.

В условиях обратимого течения процессов выражения первого начала термодинамики и первого начала термостатики совпадают (частное выражение первого начала термостатики для обратимых процессов $\delta Q^{**} = 0$).

Выражения первого начала термодинамики и первого начала термостатики дополняются исходными (§ 2) соотношениями распределения эффективной (δL^{*}) и термодинамической (δL) работ .

Первое начало и второе начало термостатики составляют основу термодинамики рабочего тела (термостатики). Вместе с тем необходимо отметить, что лишь второе начало термостатики, опирающееся на независимый постулат, характеризуется как независимый принцип феноменологической термодинамики. Первое начало термодинамики (внешний баланс) и первое начало термостатики (баланс рабочего тела) имеют общее основание—первый постулат термодинамики, поэтому разделение этих принципов является в известной мере условным.

в. Первое начало термостатики и первое начало термодинамики для простых тел

Величина термодинамической работы простых тел (жидкости пары, газы и изотропные твердые тела) определяется как обратимая работа изменения объема (§2):

$$\delta L = PdV. \tag{а}$$

Удельная работа простого тела — обратимая работа изменения объема единицы количества вещества (например, 1 *кг*):

$$\delta l = Pd\vartheta. \tag{б}$$

Исходное выражение первого начала термостатики для единицы количества вещества формулируется как уравнение баланса удельных величин теплообмена $(\delta q = \delta q^{*} + \delta q^{**})$, работы $(\delta l = Pd\vartheta)$ и изменений внутренней энергии (du):

$$du = \delta q^{*} - A\delta l^{*} = \delta q - APd\vartheta. \tag{в}$$

При изучении процессов перемещения сплошных масс (жидкостей, паров и газов) вводится в расчеты потенциальная работа (§2):

$$\delta w = -\vartheta dP = Pd\vartheta - d(P\vartheta), \tag{г}$$

$$\delta q = du + APd\vartheta = du + Ad(P\vartheta) - A\vartheta dP = d(u + AP\vartheta) - A\vartheta dP. \tag{д}$$

Функция состояния, равная сумме внутренней энергии (u) и потенциальной функции $(AP\vartheta)$ называется *энтальпией* или *теплосодержанием*:

$$i = u + AP\vartheta. \tag{51}$$

Соответственно формулируется *основное* выражение первого начала термостатики для простых тел, состояние которых определяется значениями двух независимых переменных (в частности, значениями давления P и удельного объема ϑ):

$$\delta q = \delta q^{*} + \delta q^{**} = du + A\delta l = di + A\delta w = du + APd\vartheta = di - A\vartheta dP. \tag{52}$$

Выражение первого начала термодинамики (внешний баланс) для простых тел, соответствующее выражению первого начала термостатики (52):

$$\delta q^{*} = du + A\delta l^{*} = di + A\delta w^{*}, \tag{53}$$

$$q_{1,2}^{*} = u_2 - u_1 + Al_{1,2}^{*} = i_2 - i_1 + Aw_{1,2}^{*} \tag{53а}$$

Количество подведенного или отнятого тепла (*по балансу рабочего тела*), отнесенное к единице количества вещества, может быть представлено как произведение теплоемкости вещества и изменения температуры в рассматриваемом процессе ($z = idem$):

$$\delta q_z = (\delta q^* + \delta q^{**})_z = C_z\, dt, \tag{54}$$

$$q_{1,2} = \int_1^2 C_z dt = C_{zm}\,(t_2 - t_1), \tag{54а}$$

где $C_z -$ истинная теплоемкость вещества в процессе $z = idem$ (например, $\vartheta = idem$ или $P = idem$ и т. п.)

$$C_z = \frac{\delta q_z}{dt};\;\; z = \vartheta, P \text{ и т. п.} \tag{54б}$$

C_{zm} — первая средняя теплоемкость (линейное осреднение по температуре) в рассматриваемом температурном интервале ($t_1 \div t_2$)

$$C_{zm} = \frac{q_{1,2}}{t_2 - t_1} = \frac{1}{t_2 - t_1}\int_1^2 C_z dt. \tag{54в}$$

Простейшие частные случаи:

$$\underline{\vartheta = idem;}\quad \delta q_\vartheta = C_\vartheta dt = du_\vartheta;\;\; C_\vartheta = \left(\frac{\partial u}{\partial t}\right)_\vartheta;$$

$$\underline{P = idem;}\;\; \delta q_p = C_p dt = di_p;\;\; C_p = \left(\frac{\partial i}{\partial t}\right)_p.$$

Следовательно, истинные теплоемкости при постоянном объеме (C_ϑ) и при постоянном давлении (C_P) должны быть рассматриваемы как частные производные по температуре соответствующих функций состояния — внутренней энергии и энтальпии, т. е. как функции состояния:

$$C_\vartheta = \left(\frac{\partial u}{\partial t}\right)_\vartheta = C_\vartheta(t, \vartheta) = C_{\vartheta,1}(t, P), \tag{55}$$

$$C_p = \left(\frac{\partial i}{\partial t}\right)_p = C_p(t, P). \tag{55а}$$

Соответственно формулируются выражения полных дифференциалов внутренней энергии (u) и энтальпии (i) функций состояния простых тел (две независимых переменных}:

$$\underline{u = u(t, \vartheta);}\quad du = \left(\frac{\partial u}{\partial t}\right)_\vartheta dt + \left(\frac{\partial u}{d\vartheta}\right)_t d\vartheta = C_\vartheta dt + \left(\frac{\partial u}{\partial \vartheta}\right)_t d\vartheta = C_\vartheta(dt - D_u d\vartheta). \tag{56}$$

$$\underline{i = i(t, P);}\quad di = \left(\frac{\partial i}{\partial t}\right)_p dt + \left(\frac{\partial i}{\partial p}\right)_t dP = C_p dt + \left(\frac{\partial i}{\partial p}\right)_t dP = C_p(dt - D_i dP), \tag{56а}$$

где (D_u) и (D_i) — коэффициенты Джоуля — Гей Люссака (D_u) и Джоуля – Томсона (D_i).

$$D_u = \left(\frac{\partial t}{\partial \vartheta}\right)_u; \; D_i = \left(\frac{\partial t}{\partial P}\right)_i. \tag{56б}$$

Коэффициент Джоуля — Томсона (D_i) сравнительно легко определяется экспериментально (внешнеадиоатические дроссельные процессы, $i = idem$); произведение $D_i C_p$ реальных газов при невысоких давлениях зависит главным образом от температуры газа.

Сопоставляем основные выражения первого начала термостатики (52) с выражениями полных дифференциалов внутренней энергии (55) и энтальпии (56а):

$$\delta q = C_\vartheta dt + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial \vartheta}\right)_t + AP\right] d\vartheta = C_p dt + \left[\left(\frac{\partial i}{\partial P}\right)_t - A\vartheta\right] dP.$$

Отсюда аналитическое выражение первого начала термостатики (выражение, в котором приращения независимых переменных допускают непосредственное измерение:

$$\delta q = \delta q^* + \delta q^{**} = C_\vartheta dt + h_\vartheta d\vartheta = C_p dt + h_p dP, \tag{57}$$

где h_ϑ и h_p - калорические коэффициенты — аналоги теплоемкости в изотермическом процессе $(t = idem)$

$$h_\vartheta = \frac{\delta q_t}{d\vartheta} = \left(\frac{\partial u}{\partial \vartheta}\right)_t + AP, \tag{57а}$$

$$h_p = \frac{\delta q_t}{dP} = \left(\frac{\partial i}{\partial P}\right)_t - A\vartheta. \tag{57б}$$

Следовательно, выражения первого начала термостатики для простых тел всегда приводятся к виду дифференциального бинома двух независимых переменных $(\delta q = Mdx + Ndy)$ и далее, по известной теореме об интегрируемости дифференциальных биномов, к виду произведения, аналогичного выражению элементарной работы изменения объема $(\delta q = \delta q^* + \delta q^{**} = \tau dz)$. Для однозначного определения интегрирующего делителя (τ) должны быть привлечены дополнительные предпосылки, эквивалентные постулату второго начала термостатики (например, описание свойств простого тела, аналогичное описанию свойств идеальных газов).

г. Первое начало термостатики и первое начало термодинамики для идеальных газов

Идеальные газы, по определению (§ 3), подчиняются уравнению Клапейрона $(P\vartheta = RT)$. Из дифференциальных соотношений термодинамики далее следует (§ 9), что внутренняя энергия (u) и энтальпия (i) идеальных газов являются функциями одной лишь температуры (закон Джоуля):

$$u = u(t); \; i = u + AP\vartheta = i(t) \tag{58}$$

Выражения теплоемкости идеальных газов при постоянном сбъеме (C_ϑ) и при постоянном давлении (C_p) получаются из основного выражения первого начала термостатики (52), определения теплоемкости (54б) и закона Джоуля (58):

$$\underline{\vartheta = idem;} \qquad C_\vartheta = \frac{\delta q_\vartheta}{dt} = \frac{\partial u(t)}{dt} = C_\vartheta(t), \tag{59}$$

$$\underline{P = idem;} \qquad C_p = \frac{\delta q_p}{dt} = \frac{di(t)}{dt} = C_p(t). \tag{59a}$$

Отсюда выражения полных дифференциалов внутренней энергии и энтальпии:

$$du = C_\vartheta dt; \quad di = C_p dt. \tag{60}$$

Этот результат (60) непосредственно приводит к аналитическому выражению первого начала термостатики (баланс рабочего тела) и первого начала термодинамики (внешний баланс) идеальных газов как частных выражений первого начала термостатики (52) и первого начала термодинамики (53) простых тел.

Баланс рабочего тела (первое начало термостатики):

$$\delta q = \delta q^* + \delta q^{**} = C_\vartheta dt + APd\vartheta = C_p dt - A\vartheta dP, \tag{61}$$

$$q_{1,2} = q_{1,2}^* + q_{1,2}^{**} = C_{\vartheta m}(t_2 - t_1) - Al_{1,2} = C_{pm}(t_2 - t_1) + Aw_{1,2}. \tag{61a}$$

Внешний баланс (первое начало термодинамики):

$$\delta q^* = C_\vartheta dt + A\delta l^* = C_p dt + A\delta w^*, \tag{62}$$

$$q_{1,2}^* = C_{\vartheta m}(t_2 - t_1) + Al_{1,2}^* = C_{pm}(t_2 - t_1) + Aw_{1,2}^*. \tag{62a}$$

Разность истинных теплоемкостей идеальных газов (61):

$$C_p - C_\vartheta = \frac{APd\vartheta + A\vartheta dP}{dt} = \frac{Ad(P\vartheta)}{dt}.$$

По уравнению Клапейрона $(P\vartheta = RT; \; dT = dt)$ находим:

$$\frac{d(P\vartheta)}{dt} = \frac{d(RT)}{dt} = R.$$

Отсюда следует, что разность истинных *теплоемкостей* идеального газа при постоянном давлении (C_p) и при постоянном объеме (C_ϑ) равняется величине характеристической постоянной газа, выраженной в тепловых единицах (AR):

$$C_p - C_\vartheta = AR. \tag{63}$$

Выражение разности истинных теплоемкостей идеальных газов (63), полученное впервые Р. Майером (1842 г.), носит *наименование закона Майера.*

Молярные теплоемкости:

$$\bar{C}_p = \mu C_p,$$

$$\bar{C}_\vartheta = \mu C_{\vartheta.}$$

Разность молярных теплоемкостей идеальных газов:

$$\bar{C}_p - \bar{C}_\vartheta = \mu\left(C_p - C_\vartheta\right) = \mu AR = A\bar{R}, \qquad (64)$$

$A\bar{R}$ = 8314 *дж/кмоль· град* С=1,986 *ккал/ кмоль·град* С. (64а)

Делим выражения первого начала термостатики (61) на абсолютную температуру (T):

$$\frac{\delta q}{T} = \frac{C_\vartheta}{T}dT + \frac{AP\vartheta}{T}\cdot\frac{d\vartheta}{\vartheta} = \frac{C_p}{T}dT - \frac{AP\vartheta}{T}\cdot\frac{dP}{P}. \qquad (а)$$

Заменяем (по уравнению Клапейрона и закону Джоуля):

$$\frac{P\vartheta}{T} = R; \quad C_z = C_z(T). \qquad (б)$$

Переменные в дифференциальном выражении (а) разделены— правые части приведены к виду сумм полных дифференциалов; это значит, что соотношение $\delta q/T$ есть полный дифференциал некоторой s — функции состояния идеального газа — *энтропии:*

$$ds = \frac{\delta q}{T} = \frac{\delta q^* + \delta q^{**}}{T}; \qquad \delta Q = \delta Q^* + \delta Q^{**} = TdS, \qquad (65)$$

$$ds = \frac{\delta q}{T} = \frac{C_\vartheta(T)}{T}dT + AR\frac{d\vartheta}{\vartheta} = \frac{C_p(T)}{T}dT - AR\frac{dP}{P}. \qquad (65а)$$

$$s - s_0 = C_{m\vartheta}\ln\frac{T}{T_0} + AR\ln\frac{\vartheta}{\vartheta_0} = C_{mp}\ln\frac{T}{T_0} - AR\ln\frac{P}{P_0}. \qquad (65б)$$

Вторые средние теплоемкости (C_{mz}) находятся путем осреднения по логарифму абсолютной температуры ($log\ T$— основание любое), аналогично тому, как осредняются по температуре (T, t) первые средние теплоемкости C_{mz} (54б).

Если истинная теплоемкость является линейной функцией температуры; ($C_z = a_0 + a_1 T$), то первая (C_{zm}) и вторая (C_{mz}) средние теплоемкости определяются следующим образом:

$$C_{zm} = \frac{1}{T_2 - T_1}\int_1^2 C_z\,dT = \frac{1}{T_2 - T_1}\int_1^2 (\alpha_0 + \alpha_1 T)dT = a_0 + a_1 \times \frac{T_1 + T_2}{2} = C_z(T_{mA}), \qquad (65в)$$

$$C_{mz} = \frac{1}{\ln T_2 - \ln T_1}\int_1^2 C_z d\ln T = \frac{1}{\ln T_2 - \ln T_1}\int_1^2 \alpha_0 + a_1 T)\frac{dT}{T} = a_0 + a_1\frac{T_2 - T_1}{\ln\frac{T_2}{T_1}} = C_z(T_{mL}), \qquad (65г)$$

$$C_{zm} - C_{mz} = (T_{mA} - T_{mL})\ \left(\frac{dC_z}{dT}\right)_m. \qquad (65д)$$

Это значит, что первая средняя теплоемкость равна истинной теплоемкости при среднеарифметической температуре (T_{mA}), а вторая — при среднелогарифмической (T_{mL}), т. е. в обычных условиях, $(a_1 > 0)$ первая средняя теплоемкость больше второй.

§5. ПРОЦЕССЫ ИЗМЕНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

а. Классификация термодинамических процессов

В исследованиях процессов изменения состояния *простых тел* основной интерес представляют изображения процессов изменения состояния в универсальных координатах работы давление — удельный объем для 1 кг вещества (§ 2):

$$\varphi(P, \vartheta) = 0 \qquad (66)$$

Уравнение процесса может быть задано исходным условием о неизменном значении в этом процессе какой-либо функции состояния $(z = idem; z = t, u, i \ldots)$ или условием о равенстве нулю какого-либо эффекта термодинамического процесса $(\delta q = 0$ *или* $\delta q^* = 0)$, однако и в этом случае исходное условие приводится *к* основной форме уравнения процесса (66).

Обобщающим выражением простейших процессов изменения состояния $(P = idem;\ \vartheta = idem;\ P\vartheta = idem)$ является уравнение *политропы с постоянным показателем* (греческие poly — много и trope — обращение, изменение):

$$P\vartheta^n = idem = C \qquad (67)$$

или

$$P^{\frac{1}{n}}\vartheta = idem = C_1 \qquad (67а)$$

где *n* — показатель политропы, являющийся в рассматриваемом процессе постоянной величиной, но который может иметь любые частные значения — положительные (от 0 до $+\infty$) и отрицательные (от 0 до $-\infty$);

C, C_1 — постоянные, характеризующие прохождение политропы через какую-либо точку диаграммы процесса, например, через начальную точку 1 или конечную точку 2:

$$C = P_1\vartheta_1^n = P_2\vartheta_2^n = \cdots, \qquad (67б)$$

$$C_1 = P_1^{\frac{1}{n}}\vartheta_1 = P_2^{\frac{1}{n}}\vartheta_2 = \cdots \qquad (67в)$$

При дифференцировании исходного уравнения политропы постоянным показателем (67) правая часть уравнения обращается в нуль:

$$\vartheta^n dP + n\vartheta^{n-1} P d\vartheta = 0, \qquad \text{(а)}$$

отсюда

$$-\vartheta dP = nPd\vartheta \qquad \text{(б)}$$

или

$$\delta w = ndl \qquad \text{(в)}$$

Интегрируем

$$w_{1,2} = nl_{1,2}. \qquad \text{(г)}$$

Расчетные выражения постоянного показателя политропы:

$$n = -\frac{\vartheta dP}{Pd\vartheta} = \frac{\delta w}{\delta l} = \frac{w_{1,2}}{l_{1,2}}. \qquad (68)$$

Это значит, что постоянный показатель политропы равен величине соотношения элементарных или конечных удельных работ — потенциальной (w) и термодинамической (l) измеряемых величинами соответствующих площадей в координатах давление — удельный объем $P - \vartheta$ (рис. 14, I).

В логарифмических координатах $\log P - \log \vartheta$ (основание логарифмов—любое) политропа с постоянным показателем представляет прямую линию, причем показатель политропы равен тангенсу угла наклона этой прямой (рис. 14, II), что непосредственно устанавливается в результате логарифмирования исходного уравнения политропы (67):

$$\log P = \log C - n \log \vartheta; \quad n = tg\alpha \qquad (69)$$

Многие процессы изменения состояния ($\delta q = 0,\ t = idem,\ i = idem$ и т.п.) в общем случае не могут быть представлены в форме политропы с постоянным показателем, но *любой термодинамический процесс* изменения состояния простых тел может быть

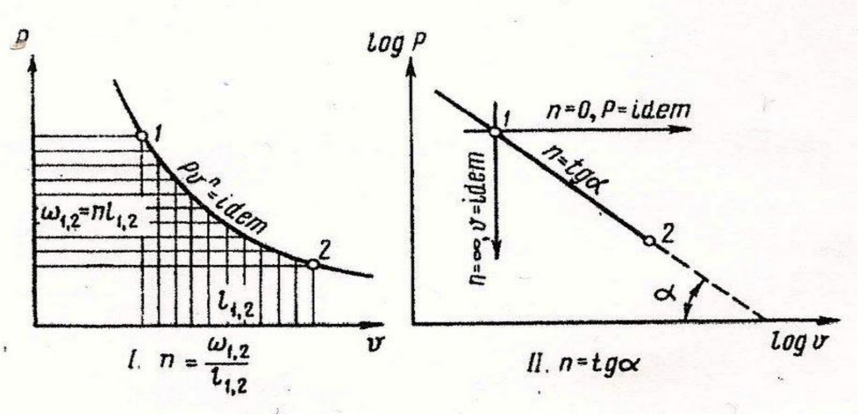


Рис. 14. Политропа с постоянным показателем.

представлен как *политропа с переменным показателем.*

Истинный показатель политропы (n) в данной точке процессса (P, ϑ) принимается равным соотношению удельных элементарных работ — потенциальной (δw) и термодинамической (δl) в координатах $P - \vartheta$ или соответственно равным тангенсу угла наклона касательной в логарифмических координатах $\log P - \log \vartheta$ (рис. 15):

$$n = \frac{\delta w}{\delta l} = -\frac{\vartheta dP}{P d\vartheta} = -\frac{d \ln P}{d \ln \vartheta} = -\frac{d \log P}{d \log \vartheta} = tg\alpha. \qquad (70)$$

Выражение истинного показателя политропы для процессов, характеризуемых неизменным значением какой - либо функции состояния $(z = idem)$:

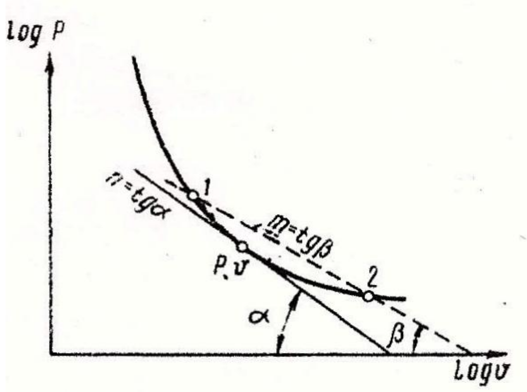


Рис. 15. Политропа с переменным показателем.

$$n_z = -\frac{\vartheta}{P}\left(\frac{\partial P}{\partial \vartheta}\right)_z; \quad z = t, u, i \text{ и т.п.} \qquad (71)$$

Показатель адиабатического процесса (k) определяется непосредственно из основного выражения первого начала термостатики $(\delta q = du + APd\vartheta = di - A\vartheta dP = 0$; отсюда $A\delta l = APq\vartheta = -du$; $A\delta w = -A\vartheta dP = -di)$:

$$\underline{\delta q = 0;} \qquad k = n_s = -\left(\frac{\vartheta dP}{p d\vartheta}\right)_s = \left(\frac{\partial i}{\partial u}\right)_s. \qquad (72)$$

Для описания термодинамических процессов на участке 1 — 2 (выражения работ $l_{1,2}$ и $w_{1,2}$, теплообмен $q_{1,2}$, изменение внутренней энергии $\Delta u = u_2 - u_1$ и т.п.) необходимо и достаточно ввести *два* средних показателя $(\overline{n}, m)$.

Первый средний показатель политропы $(\overline{n})$ определяется как величина отношения потенциальной и термодинамической работ (координаты $P - v$):

$$\overline{n} = \frac{w_{1,2}}{l_{1,2}}. \qquad (73)$$

Второй средний показатель политропы (m) определяется как тангенс угла наклона секущей *1 — 2* в логарифмических координатах $\log P - \log \vartheta$ (основание любое):

$$m = -\frac{\log\frac{P_2}{P_1}}{\log\frac{\vartheta_2}{\vartheta_1}}. \qquad (74)$$

Отсюда

$$\log\frac{P_2}{P_1} + m\log\frac{\vartheta_2}{\vartheta_1} = \log\frac{P_2}{P_1}\left(\frac{\vartheta_2}{\vartheta_1}\right)^m = 0.$$

Соответственно формулируется уравнение политропы с переменным показателем:

$$\frac{P_2}{P_1}\left(\frac{\vartheta_2}{\vartheta_1}\right)^m = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{1}{m}} = 1. \qquad (75)$$

Наименования простейших термодинамических процессов и расчетные соотношения, вытекающие из исходного уравнения процесса, приведены в табл. 3.

Таблица 3

Термодинамические процессы изменения состояния простых тел

n	Уравнение процесса	Наименование процесса	Расчетные соотношения
0	$P = idem$	Изобарический	$l_{1,2} = \int_1^2 Pd\vartheta = P(\vartheta_2 - \vartheta_1)$ $\underline{dP = 0;}\ w_{1,2} = -\int_1^2 \vartheta dP = nl_{1,2} = 0$
1	$\Pi = P\vartheta =$ $= idem = C$ $(C = P_1\vartheta_1)$	Изопотенциальный ($\Pi = P\vartheta$ – потенциальная функция)	$w_{1,2} = l_{1,2} = \int_1^2 Pd\vartheta = \int_1^2 C\frac{d\vartheta}{\vartheta} =$ $= P_1\ \vartheta_1 \ln\frac{\vartheta_2}{\vartheta_1} = P_1\vartheta_1 \ln\frac{P_1}{P_2}$
$\pm\infty$	$\vartheta = idem$	Изохорический	$w_{1,2} = -\int_1^2 \vartheta dP = \vartheta(P_1 - P_2)$ $\underline{d\vartheta = 0;}\quad l_{1,2} = \int_1^2 Pd\vartheta = \frac{1}{n}w_{1,2} = 0$
n_u	$u = idem$	Изоэнергетический	$\underline{du = 0}$; $\delta q = A\delta l;\ \delta q^* = A\delta l^*$ $q_{1,2} = A\delta l_{1,2};\ q_{1,2}^* = Al_{1,2}^*$
n_i	$i = idem$	Изоэнтальпийный	$\underline{di = 0}\quad \delta q = A\delta w;\quad \delta q^* = A\delta w^*$ $q_{1,2} = Aw_{1,2};\ q_{1,2}^* = Aw_{1,2}^*$ Дроссельный внешнеадиабатический процесс: $\delta w^* = 0;\ \delta q^* = 0;\ n = n_i;\ \Delta t = D_{mi}\Delta P$
n_t	$t = idem$	Изотермический	$\underline{dt = 0;}\quad \delta q = h_\vartheta d\vartheta\quad \delta q = h_p dP;$ (однофазные системы)
k	$\delta q = 0$	Адиабатический	$\delta q = du + A\delta l = di + A\delta w = 0$ $Al_{1,2} = u_1 - u_2;\ Aw_{1,2} = i_1 - i_2$
k^*	$\delta q^* = 0$	Внешнеадиабатический	$\delta q^* = du + A\delta l^* = di + A\delta w^* = 0$ $Al_{1,2} = u_1 - u_2;\ Aw_{1,2}^* = i_1 - i_2$
n_D	$\delta w^* = 0$	Дроссельный	$A\delta w^* = \delta q^* - di = 0;\ q_{1,2}^* = i_2 - i_1$ $A\delta w = \delta q^{**}$ (потенциальная работа потока полностью превращается в тепло внутреннего теплообмена)

В случае сложных термодинамических систем, состояние которых характеризуется значением нескольких деформационных координат и температуры, число условий, характеризующих термодинамический процесс, равно числу форм термодинамической работы $(\delta L_i = F_i dx_i)$, свойственных рассматриваемой

системе, т.е. числу ее деформационных координат $(x_1, x_2, \dots, x_n)$. Основные уравнения, характеризующие процесс сложной системы, формулируются как уравнения связи всех пар сопряженных координат $(x_i \; F_i)$:

$$\varphi_i(x_i, F_i) = 0; \; i = 1,2, \dots, n. \tag{76}$$

б. Работа в термодинамических процессах простых тел

Сопоставляем выражения элементарной термодинамической работы $(\delta l = Pd\vartheta)$ и элементарной потенциальной работы $(\delta w = -\vartheta dP)$ простых тел (§ 2):

$$\delta l - \delta w = Pd\vartheta + \vartheta dP = d(P\vartheta), \tag{а}$$

$$l_{1,2} - w_{1,2} = \int_1^2 d(P\vartheta) = P_2\,\vartheta_2 - P_1\vartheta_1. \tag{б}$$

Соотношение работ $(w_{1,2} \text{ и } l_{1,2})$ равно соотношению соответствующих площадей в координатах $P - \vartheta$:

$$\frac{w_{1,2}}{l_{1,2}} = \frac{f_w}{f_L} = \bar{n}. \tag{в}$$

Сравниваем (б) и (в}:

$$l_{1,2} - w_{1,2} = (1 - \bar{n})l_{1,2} = P_2\vartheta_2 = P_1\vartheta_1. \tag{г}$$

Отсюда расчетные выражения термодинамической и потенциальной работ простых тел:

$$l_{1,2} = \frac{P_1\vartheta_1 - P_2\vartheta_2}{\bar{n} - 1} = \frac{P_1\vartheta_1}{\bar{n} - 1}\left(1 - \tau_{1,2}\right), \tag{77}$$

$$w_{1,2} = \bar{n}l_{1,2} = \frac{\bar{n}}{\bar{n} - 1}(P_1\vartheta_1 - P_2\vartheta_2) = \frac{\bar{n}}{\bar{n} - 1}P_1\vartheta_1\left(1 - \tau_{1,2}\right), \tag{77а}$$

где $\tau_{1,2}$ — характеристика расширения (сжатия), определяемая как величина соотношения конечного и начального значений потенциальной функции $(\Pi = P\vartheta)$

$$\tau_{1,2} = \frac{P_2\vartheta_2}{P_1\vartheta_1}, \tag{77б}$$

$\bar{n}$ — первый средний показатель процесса, как политропы с переменным показателем.

Обратимся к уравнению политропы с переменным показателем (75):

$$\frac{P_2}{P_1}\left(\frac{\vartheta_2}{\vartheta_1}\right)^m = \frac{P_2\vartheta_2}{P_1\vartheta_1}\left(\frac{\vartheta_2}{\vartheta_1}\right)^{m-1} = \tau_{1,2}\left(\frac{\vartheta_2}{\vartheta_1}\right)^{m-1} = 1,$$

$$\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{1}{m}}\frac{\vartheta_2}{\vartheta_1}=\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{1}{m}-1}\frac{P_2\vartheta_2}{P_1\vartheta_1}=\left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{\frac{m-1}{m}}\tau_{1,2}=1.$$

Соответственно формулируется расчетное выражение характеристики расширения (сжатия), как эквивалентное выражение уравнения политропы с переменным показателем (75):

$$\tau_{1,2}=\frac{P_2\vartheta_2}{P_1\vartheta_1}=\left(\frac{\vartheta_1}{\vartheta_2}\right)^{m-1}=\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{m-1}{m}}. \tag{78}$$

В частном случае политропы с постоянным показателем $\overline{(n}=m=n)$ выражения термодинамической и потенциальной работ $(l_{1,2}$ и $w_{1,2})$ на конечном участке (*1 —2*) могут быть получены путем прямого интегрирования выражений соответствующих работ на элементарном участке $(\delta l=Pd\vartheta;\ \delta w=-\vartheta dP)$.

в. Теплообмен в термодинамических процессах простых тел

Теплообмен в любом термодинамическом процессе изменения состояния простых тел может быть выражен в зависимости от величины термодинамической работы процесса; при этом всякий термодинамический процесс в общем случае рассматривается как политропа с переменным показателем $(\bar{n},m)$.

Исходное выражение первого начала термодинамики (52)

$$q_{1,2}=u_2-u_1+Al_{1,2}. \qquad \text{(а)}$$

Развертываем выражение полного дифференциала внутренней энергии как функции удельного объема и давления $u=u(\vartheta,P)$:

$$du=\left(\frac{\partial u}{\partial\vartheta}\right)_p d\vartheta+\left(\frac{\partial u}{\partial P}\right)_\vartheta dP=\frac{1}{AP}\left(\frac{\partial u}{\partial\vartheta}\right)_p APd\vartheta+\frac{1}{A\vartheta}\left(\frac{\partial u}{\partial P}\right)_\vartheta A\vartheta dP=a_\vartheta A\delta l-a_pA\delta w, \qquad \text{(б)}$$

$$a_\vartheta=\frac{1}{AP}\left(\frac{\partial u}{\partial\vartheta}\right)_p;\quad a_p=\frac{1}{A\vartheta}\left(\frac{\partial u}{\partial P}\right)_\vartheta. \qquad \text{(в)}$$

Изменение внутренней энергии на конечном участке $(1-2)$:

$$u_2-u_1=\Delta u=a_{\vartheta m}Al_{1,2}-a_{pm}Aw_{1,2}. \qquad \text{(г)}$$

Заменяем

$$Aw_{1,2}=\bar{n}Al_{1,2}. \qquad \text{(д)}$$

Сравниваем (а), (г) и (д):

$$u_2-u_1=\left(a_{\vartheta m}-\bar{n}a_{pm}\right)Al_{1,2} \qquad \text{(е)}$$

$$q_{1,2} = \left(a_{\vartheta m} + 1 - \bar{n} a_{pm}\right) A l_{1,2}. \qquad (ж)$$

Частные случаи:

$I.$ $\underline{u = idem;}$ $(\Delta u = 0;\ \bar{n} = n_u);\ a_{\vartheta m} - \bar{n}_u a_{pm} = 0,$ (з)

$II.$ $\underline{q_{1,2} = 0}$ $\left(\bar{n} = \bar{k}\right);\ a_{\vartheta m} + 1 - \bar{k} a_{pm} = 0.$ (и)

Сравниваем последние соотношения (з) и (и):

$$a_{pm} = \frac{1}{\bar{k} - \bar{n}_u};\ \ a_{\vartheta m} = \bar{n}_u a_{pm} = \frac{\bar{n}_u}{\bar{k} - \bar{n}_u}. \qquad (к)$$

Соответственно формулируются расчетные выражения теплообмена $(q_{1,2})$ и изменения внутренней энергии (Δu) в термодинамических процессах изменения состояния простых тел:

$$\Delta u = u_2 - u_1 = \frac{\bar{n}_u - \bar{n}}{\bar{k} - \bar{n}_u} A l_{1,2}, \qquad (79)$$

$$q_{1,2} = q^*_{1,2} + q^{**}_{1,2} = \frac{\bar{k} - \bar{n}}{\bar{k} - \bar{n}_u} A l_{1,2} = \frac{\frac{\bar{k}}{\bar{n}} - 1}{\bar{k} - \bar{n}_u} A w_{1,2}, \qquad (80)$$

$$Q_{1,2} = Q^*_{1,2} + Q^{**}_{1,2} = \frac{\bar{k} - \bar{n}}{\bar{k} - \bar{n}_u} A L_{1,2} = \frac{\frac{\bar{k}}{\bar{n}} - 1}{\bar{k} - \bar{n}_u} A W_{1,2}. \qquad (80а)$$

Соотношения на элементарном участке $(du, \delta q)$ формулируются аналогично, но при этом в расчетные соотношения входят истинные значения показателей в рассматриваемой точке $(n,\ n_u, k)$.

Очень важную роль в технических расчетах играют внешнеадиабатические процессы $(\delta q^* = 0;\ n = k^*)$:

$$\delta q = \delta q^{**} = \frac{k - k^*}{k - n_u} A \delta l = \frac{\frac{k}{k^*} - 1}{k - n_u} A \delta w. \qquad (а)$$

Необратимые потери имеют неизменно положительный знак (§ 9):

$$\delta q^{**} = \pm \zeta_L A \delta l = \pm \zeta_w A \delta w > 0. \qquad (б)$$

Сравниваем (а), (б):

$$\left(\frac{k - k^*}{k - n_u} \mp \zeta_L\right) A \delta l = \left(\frac{\frac{k}{k^*} - 1}{k - n_u} \mp \zeta_w\right) A \delta w = 0. \qquad (в)$$

Отсюда расчетные выражения показателя *внешнеадиабатического процесса* $(\delta q^* = 0)$;

$$k^* = k \mp \zeta_L (k - n_u) = \frac{k}{1 \pm \zeta_w (k - n_u)}. \qquad (81)$$

Знаки $(\pm)$ перед коэффициентами необратимых потерь $(\zeta_L,\ \zeta_w)$ есть знаки соответствующих работ $(\delta l,\ \delta w)$.

г. Процессы изменения состояния идеальных газов

При изучении процессов изменения состояния идеальных газов к общим соотношениям (66) — (81) добавляются уравнение Клапейрона $P\vartheta = RT$ и закон Джоуля $u = u(t)$ или $i = i(t)$.

Первое начало термостатики для идеальных газов (61):

$$\delta q = C_\vartheta dt + A\delta l = C_p dt + A\delta w. \tag{а}$$

Адиабатический процесс $(\delta q = 0)$:

$$A\delta l_s = -C_\vartheta dt; \ \ A\delta w_s = -C_p dt. \tag{б}$$

Отсюда непосредственно следует, что показатели адиабаты—истинный (k), первый средний $(\bar{k})$ и второй средний (χ) — определяются как соотношения соответствующих теплоемкостей при постоянном давлении и постоянном объеме:

$$k = \frac{\delta w_s}{\delta l_s} = \frac{C_p}{C_\vartheta} = \frac{\overline{C}_P}{C_\vartheta} = \frac{\overline{C}_P}{\overline{C}_P - A\overline{R}}. \tag{82}$$

$$\bar{k} = \frac{C_{pm}}{C_{\vartheta m}} = \frac{\overline{C}_{pm}}{\overline{C}_{pm} - A\overline{R}}; \ \ \chi = \frac{C_{mp}}{C_{m\vartheta}} = \frac{\overline{C}_{mp}}{\overline{C}_{mp} - A\,\overline{R}} \tag{82а}$$

Уравнение адиабаты идеальных газов, как политропы с переменным показателем (χ):

$$\frac{P_2}{P_1}\left(\frac{\vartheta_2}{\vartheta_1}\right)^\chi = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{1}{\chi}} \cdot \frac{\vartheta_2}{\vartheta_1} = 1 \tag{82б}$$

Изопотенциальный процесс изменения состояния идеальных газов $(n = 1,\ P\vartheta = idem)$ является также и изотермическим процессом $(t = idem)$, что непосредственно следует из уравнения Клапейрона $(P\vartheta = RT)$. Очевидно, что изопотенциальный процесс изменения состояния идеальных газов как процесс изотермический характеризуется (по закону Джоуля) неизменяемостью внутренней энергии, $(u = idem)$ и энтальпии $(i = idem.)$ Это значит, что показатели изопотенциального $(n = 1)$, изотермического $(n = n_t)$, изоэнергетического $(n = n_u)$ и изоэнтальпийного $(n = n_i)$ процессов изменения состояния идеальных газов равны между собой (один и тот же процесс) :

$$\underline{P\vartheta^n = idem;} \qquad n_{p\vartheta} = 1,$$

$$\underline{P\vartheta = RT;} \qquad n_t = n_\vartheta = 1,$$

$$\underline{u = u(t);} \qquad n_u = n_t = n_{p\vartheta} = 1,$$

$$\underline{i = i(t);} \qquad n_i = n_u = n_t = n_{p\vartheta} = 1. \tag{83}$$

Этот результат (83) достаточен для получения расчетных выражений работы, теплообмена и изменений внутренней энергии идеальных газов из общих соотношений (77) — (80) и может быть использован, наравне с уравнением Клапейрона $(P\vartheta = RT)$ и с законом Джоуля $\left(\Delta u = C_{\vartheta m}\Delta t;\ \ \Delta i = C_{pm}\Delta t\right)$, для установления основных расчетных характеристик термодинамических процессов идеальных газов из соответствующих общих соотношений для простых тел.

§ 6 КРУГОВЫЕ ПРОЦЕССЫ (ЦИКЛЫ)

а. Тепловые машины

Тепловыми машинами в термодинамике называются тепловые двигатели и холодильные машины (термокомпрессоры),

Круговыми процессами, или циклами, тепловых машин называются замкнутые процессы, характеризующиеся *возвратом рабочих тел в исходное состояние*, следовательно, итоговое (интегральное) изменение любой функции состояния рабочего тела (z) в круговом процессе равно нулю.

$$\oint dz = \int_A^A dz = 0; \ \ z = t, u, \vartheta \quad \text{и т. п.} \tag{84}$$

В теории круговых процессов тепловых машин рассматриваются лишь элементы внешнего баланса — внешняя работа (L^*) и внешний теплообмен $(Q\,*)$; следовательно, базой теории круговых процессов является первое начало термодинамики (внешний баланс):

$$\delta Q^* = dU + A\delta L^*,$$

$$\oint \delta Q^* = \oint dU + \oint A\delta L^* = \oint A\delta L^*. \tag{85}$$

Численное равенство $(\delta Q^* = \oint A\delta L^*)$ послужило основанием применения в теории круговых процессов термина «превращение тепла в работу» (синоним термина «эффект круговых процессов»).

Тепловые двигатели (рис. 16 I) осуществляют процесс превращения тепла в работу: тепло подводится от внешнего источника высших температур (нагреватель t_1 и частично отводится к источнику низших температур (холодильник t_2); полученная в тепловом двигателе работа $(AL^* \geq 0)$ по закону сохранения энергии равна разности абсолютных количеств тепла подведенного (Q_1^*) и отведенного (Q_2^*):

$$|AL^*| = |Q_1^*| - |Q_2^*|. \tag{86}$$

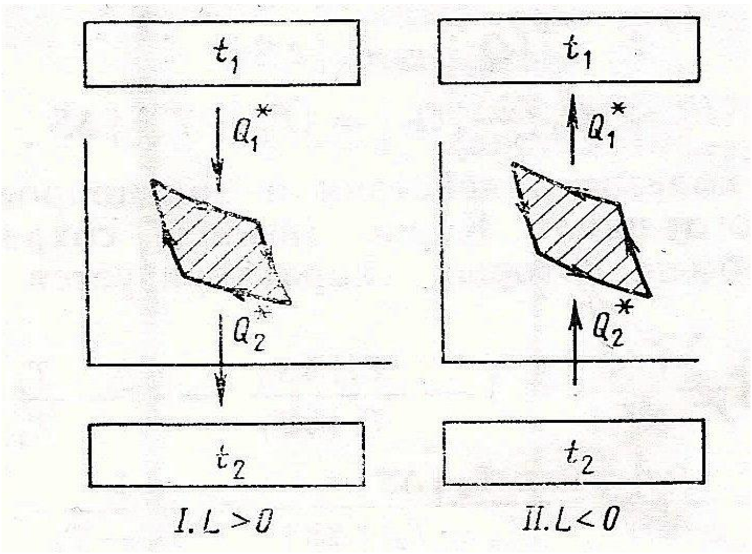


Рис. 16. Тепловые машины.

Коэффициентом полезного действия (к.п.д) теплового двигателя называется величина отношения термического эквивалента полученной работы $(AL\ *)$ к затраченному количеству тепла (Q_1^*):

$$\eta = \frac{|AL^*|}{|Q_1^*|} = 1 - \frac{Q_2^*}{Q_1^*}. \tag{87}$$

Холодильные машины (рис. 16, II) осуществляют процессы переноса тепла от источника низших температур (t_2, Q_2), к источнику высших температур (t_1, Q_1), причем для осуществления этого процесса затрачивается работа, подводимая к холодильной машине извне (86).

Холодопроизводительностью (или коэффициентом холодопроизводительности) холодильной машины (термокомпрессора) называется величина отношения количества тепла, заимствованного от источника низших температур (Q_2^*), к термическому эквиваленту затраченной работы (AL^*):

$$\chi = \frac{Q_2^*}{|AL^*|} = \frac{|Q_2^*|}{|Q_1^*| - |Q_2^*|} \tag{88}$$

Количества тепла и работы входят в выражения характеристик тепловых машин (87) и (88) в виде абсолютных величин.

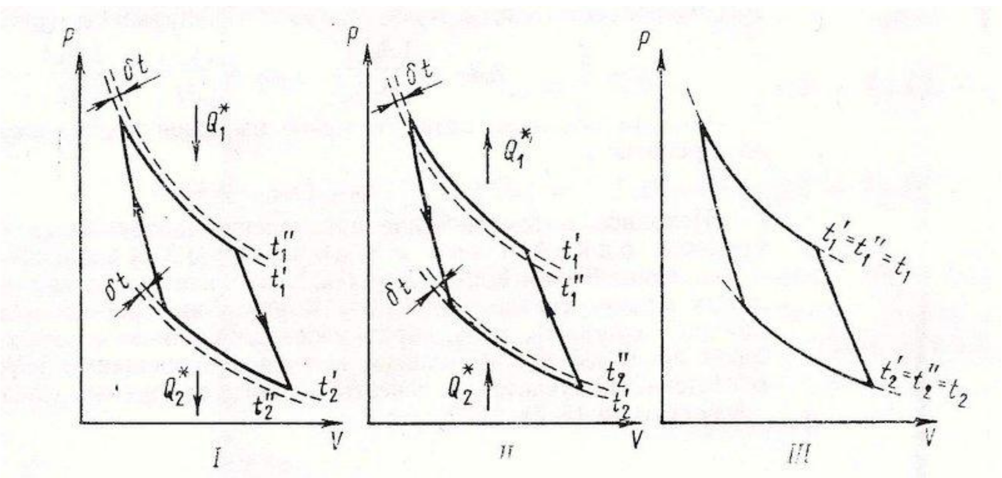


Рис. 17. Круговые процессы (циклы) тепловых машин.

Диаграммы рабочих процессов реальных двигателей (рис. 17, I) и холодильных машин (рис. 17, II) различны прежде всего в связи с наличием различий температур рабочего тела (t') и внешних источников (t"): диаграмма рабочего процесса теплового двигателя расположена внутри границ температур внешних источников, а диаграмма холодильной машины — вне границ температур внешних источников.

Диаграммы рабочих процессов обратимых тепловых машин (тепловых двигателей и холодильных машин) совершенно тождественны, но противоположно направлены (рис. 17, III); температуры внешних источников и рабочего тела обратимой тепловой машины совпадают, а внутренний теплообмен отсутствует $(t^{'} = t^{''};\ \delta Q^{**} = 0)$. Течение обратимого процесса тепловых машин, связанное с необходимостью передачи конечных количеств тепла при бесконечно малых разностях температур внешних источников и рабочего тела $(lim\,\Delta t = 0)$ можно представить себе лишь как бесконечно замедленное. В связи с этим обратимые круговые процессы тепловых машин следует рассматривать как квазистатические равновесные процессы, в которых исключены необратимые изменения состояния рабочего тела и системы нагреватель — холодильник в целом.

Циклы тепловых машин, в которых исключены необратимые потери рабочего процесса машин $(\delta Q^{**} = 0)$, в дальнейшем называются *термодинамическими циклами тепловых машин*; вопросы об изменениях состояния внешних источников и системы в целом в термодинамических циклах совершенно не рассматриваются.

Если одна и та же обратимая тепловая машина $(\delta Q^{**} = 0;\ \delta Q^{*} = \delta Q)$ сначала осуществляет процессы обратимого теплового двигателя $(L^{'})$, а затем обратимой холодильной машины $(L^{''})$, то при механическом сопряжении ($L' = L$") тепловые потоки двигателя и холодильной машины будут равны по .абсолютной величине и противоположно направлены (рис. 17, III)

$$\eta_{\text{обр}} = \frac{|AL|}{|Q_1|}; \qquad \chi_{\text{обр}} = \frac{|Q_2|}{|AL|} = \frac{|Q_1|}{|AL|} - 1.$$

Отсюда исходное математическое выражение обратимости превращений тепла и работы:

$$\eta_{\text{обр}}\left(\chi_{\text{обр}} + 1\right) = 1 \qquad (89)$$

Исходное математическое определение обратимости (89), характеризующее процессы *одной и той же обратимой машины* как двигателя $(\eta_{\text{обр}})$ и как холодильной машины $\left(\chi_{\text{обр}}\right)$, сохраняет силу для любых обратимых тепловых машин (различные циклы и различные рабочие тела двигателя и холодильной машины), если обратимый двигатель и обратимая машина осуществляют процессы между одними и теми же внешними источниками (t_1, t_2); это обобщение получается в качестве одного из прямых следствий второго начала термостатики (§ 7) .

б. Цикл Карно

Цикл Карно (1824 г.) есть обратимый круговой процесс тепловых машин, осуществляемый между двумя источниками постоянных температур внешней системы — нагревателем (T_1) и холодильником (T_2).

Цикл Карно, как термодинамический цикл теплового двигателя, характеризуется следующей последовательностью процессов (рис. 18, I):

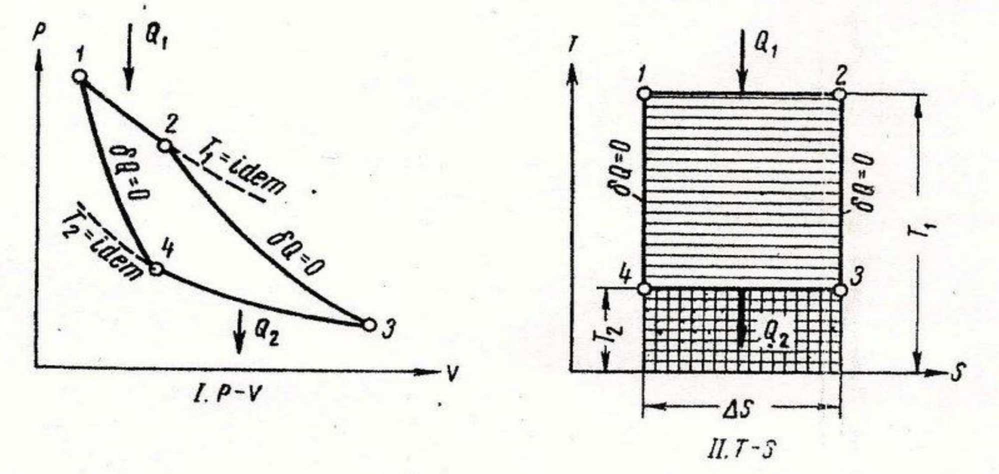


Рис. 18. Цикл Карно.

начальное расширение с сообщением тепла при постоянной температуре T_1 (изотерма *1 — 2*), последующее адиабатическое расширение (адиабата *2 — 3*), начальное сжатие с отводом тепла при постоянной температуре T_2 (изотерма *3 — 4*) и, наконец, заключительное адиабатическое сжатие с возвратом рабочего вещества в исходное состояние (адиабата *4 — 1*). Следовательно, термодинамический цикл Карно состоит из двух изотерм рабочего тела $(T_1,\ T_2)$ и двух адиабат $(\delta Q = 0)$.

Если рабочим телом цикла Карно является идеальный газ, то в силу принципа существования энтропии идеальных газов (§ 4) цикл Карно, может быть представлен также (рис. 18, II) в координатах абсолютная температура — энтропия $(T - S)$:

$$|Q_1| = \int_1^2 TdS = T_1 \int_1^2 dS = T_1(S_2 - S_1), \qquad \text{(а)}$$

$$|Q_2| = \int_4^3 TdS = T_2 \int_4^3 dS = T_2\,(S_3 - S_4). \qquad \text{(б)}$$

Условие замыкания цикла Карно: абсолютная величина изменения энтропии в процессе сообщения тепла $(S_2 - S_1)$ равна абсолютной величине изменения энтропии в процессе отвода тепла $(S_4 - S_3)$:

$$\oint dS = 0 \qquad \text{(в)}$$

или

$$S_2 - S_1 = S_3 - S_4 = |\Delta S|. \qquad \text{(г)}$$

Отсюда

$$|Q_1| = T_1|\Delta S|, \qquad (д)$$

$$|Q_2| = T_2|\Delta S|, \qquad (е)$$

$$|AL| = |Q_1| - |Q_2| = (T_1 - T_2)|\Delta S| \qquad (ж)$$

Коэффициент полезного действия и холодопроизводительность термодинамического цикла Карно (вывод сохраняет силу для всех тел, теплообмен которых характеризуется соотношением $(\delta Q = TdS)$:

$$\eta_t = 1 - \frac{|Q_2|}{|Q_1|} = 1 - \frac{T_2|\Delta S|}{T_{1|\Delta S|}} = 1 - \frac{T_2}{T_1}, \qquad (90)$$

$$\chi_t = \frac{|Q_2|}{|AL|} = \frac{T_2|\Delta S|}{(T_1 - T_2)|\Delta S|} = \frac{T}{T_1 - T_2}. \qquad (90а)$$

Коэффициент полезного действия и холодопроизводительность (η_t, χ_t) термодинамического цикла Карно характеризуются соотношением абсолютных температур рабочего вещества в процессах отъема и сообщения тепла; в случае обратимого цикла это есть температуры внешней системы — холодильника (T_2) и нагревателя (T_1).

Полученные выражения к. п. д. и холодопроизводительности обратимого цикла Карно (90), (90а) действительны для любых обратимых циклов с внешним теплообменом на изотермах (T_1, T_2) и для любых рабочих тел, что непосредственно следует из второго начала термостатики (§ 7).

§ 7. ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОСТАТИКИ

а. Проблема существования и возрастания энтропии

Второе начало классической термодинамики формулируется как объединенный принцип существования и возрастания энтропии (термин «энтропия» предложен Р. Клазиусом: en — в, внутрь и trope или tropos — обращение, путь; в целом — обращение внутрь*, мера обесценения энергии).*

Принцип существования энтропии есть утверждение второго начала классической термодинамики о существовании некоторой функции состояния тел и сложных систем — энтропии; дифференциал энтропии есть полный дифференциал (dS), определяемый в *обратимых процессах* как величина отношения подведенного извне элементарного количества тепла $(\delta Q^*_{обр})$ к абсолютной температуре тела (T):

$$dS_{обр} = \frac{\delta Q^*_{обр}}{T}.$$

П ринцип возрастания энтропии есть утверждение второго начала классической термодинамики о неизменном возрастании энтропии изолированных систем во всех реальных процессах изменения состояния этих систем (в обратимых процессах изменения состояния изолированных систем энтропия этих систем не изменяется):

$$dS_{изолир} \geq 0.$$

Математическое выражение принципа существования энтропии термодинамической системы эквивалентно описанию свойств этой системы, например, в построении принципа существования энтропии идеальных газов (§ 4). На этом основании общее построение принципа существования энтропии в дальнейшем осуществляется на базе независимого симметричного постулата, сохраняющего силу при любом направлении необратимых явлений в изолированной системе (§ 1). Введение понятия внутреннего теплообмена (δQ^{**}) и математического выражения принципа сохранения энергии в форме первого начала термостатики $(\delta Q = \delta Q^{*} + \delta Q^{**} = dU + A\delta L)$ дает возможность обобщить математическое выражение *принципа существования энтропии* классической термодинамики (обратимые процессы) до уровня второго начала термостатики как математического выражения принципа существования энтропии и абсолютной температуры для *реальных процессов* любых термодинамических систем.

б. Постулат второго начала термостатики

Постулат второго начала термостатики (второй постулат термодинамики) принимается в форме следующего утверждения (§1): *«Температура есть единственная функция состояния, определяющая направление самопроизвольного теплообмена,* т.е. между телами и элементами тел, не находящимися в тепловом равновесии, невозможен одновременный самопроизвольный (по балансу) переход тепла в противоположных направлениях — от тел более нагретых к телам менее нагретым и обратно».

Важнейшими следствиями постулата второго начала термостатики являются следующие утверждения.

Следствие I. Невозможно одновременное (в рамках одной и той же пространственно-временной системы положительных или отрицательных абсолютных температур) *осуществление полных превращений тепла в работу и работы* в *тепло.*

Если допустить возможность одновременного осуществления полных превращений тепла в работу $(Q_1 \to AL)$ и работы в тепло $(AL \to Q_1)$, то в изолированной системе двух тепловых источников — нагревателя (t_1) холодильника (t_2) можно было бы одновременно осуществить самопроизвольный переход тепла в противоположных направлениях — от холодильника к нагревателю (тепло заимствуется от холодильника и полностью превращается в работу $Q \to AL$, затем вновь превращается в тепло $AL \to Q$ и передается нагревателю) и от нагревателя к холодильнику (тепло заимствуется от нагревателя и полностью превращается в работу $Q \to AL$ затем вновь превращается в тепло $AL \to Q$ и передается холодильнику).

Постулат и его следствие I, как выражения принципа причинной связи и однозначности законов природы, вполне эквивалентны, однако в построениях принципа существования абсолютной температуры и энтропии постулат имеет то преимущество перед следствием I этого постулата, что в нем содержится определение температуры, без этого определения не может быть вполне строго основано понятие абсолютной температуры как интегрирующего делителя $\left(dS = \frac{\delta Q}{T}\right)$.

Следствие II. (теорема несовместимости адиабаты и изотермы). *На изотерме равновесной термодинамической системы $(t = idem)$, пересекающей две различные адиабаты той же системы, теплообмен не может быть равен нулю* $(Q_t \neq 0)$.

Различными адиабатами будем называть такие две адиабаты, которые в различных точках (*1, 2*) пересекают какую-либо линию процесса с монотонным подводом или отводом тепла $(\delta Q \neq 0)$.

Если бы в какой-нибудь области состояний равновесной термодинамической системы можно было осуществить изотерму, противоречащую рассматриваемой теореме, т.е. такую изотерму, которая пересекает две различные адиабаты в точке *A* (на адиабате *1*) и в точке *B* (на адиабате *2*), но при этом на участке обратимого $(\delta Q^{**} = 0)$ изотермического процесса $A — B$ теплообмен равен нулю $\left(Q_{AB} = Q^{*}_{обр} = 0\right)$, то можно было бы осуществить обратимый круговой процесс, состоящий из линии сообщения тепла (*1 — 2*), двух

пересекающих ее адиабат ($1 — A$ и $2 — B$) и замыкающей изотермы ($B — A$) с нулевым теплообменом ($Q^*_{BA} = 0$), т.е. выполнить полное превращение тепла в работу в прямом обратимом круговом процессе *(1 — 2 — В — А — 1)* и полное превращение работы в тепло в обратном круговом процессе (*1 — А — 8 — 2 — 1*), что противоречит следствию 1 постулата второго начала термостатики.

В дальнейшем будет установлено (следствие I второго начала термостатики), что термодинамическое различие адиабат характеризуется различием значений энтропии ($\Delta S = S_2 - S_1 \neq 0$ и что теплообмен (по балансу рабочего тела) на изотерме равновесной системы равен произведению абсолютной температуры на величину изменения энтропии при переходе системы с первой адиабаты на вторую, т.е. не может обращаться в нуль ($Q_t = T\Delta S \neq 0$).

Следствие III (теорема теплового равновесия тел).

В равновесных круговых процессах двух термически сопряженных тел $(t_I = t_{II})$, образующих адиабатически изолированную систему $(\delta Q = \delta Q_I + \delta Q_{II} = 0)$, оба тела возвращаются на исходные адиабаты и в исходное состояние одновременно.

Рассмотрим два термически сопряженных тела I и II, разделенных теплопроводящей перегородкой и образующих адиабатически изолированную систему (рис. 19):

$$t_I = t_{II} = t, \tag{а}$$

$$Q = \delta Q_I + \delta Q_{II} = 0. \tag{б}$$

В равновесных процессах изменения состояния термически сопряженных тел I и II каждое тело выполняет определенную (положительную или отрицательную) термодинамическую работу $(\delta L_I + \delta L_{II} = \delta L)$. На отдельных участках равновесных процессов изменения состояния тел I и II, разделяющая эти тела теплопроводящая перегородка может быть заменена адиабатической $(\delta Q_I = 0;\ \delta Q_{II} = 0)$, однако каждое из тел в этом случае проходит общий для обоих тел интервал изменения температуры, так что в момент восстановления теплообмена между телами I и II эти тела неизменно оказываются в состоянии теплового равновесия.

Допустим, что в момент возврата тела II в исходное состояние (A_{II}) тело I находится в некотором состоянии E_I, причем внутренняя энергия его в этом состоянии равна U_E; температура тела I в состоянии E_I равна начальной $t_E = t_A$ так как тела I и II термически сопряжены, а тело II возвратилось в исходное состояние и имеет начальную температуру (t_A).

Баланс системы на пути *А — Е* (тело I совершило путь $A_I - E_I$, а тело II — круговой процесс).

Тело I:

$$Q_I = \int_A^E \delta Q_I = \int_A^E (dU + A\delta L)_I = (U_E - U_A)_I + AL_I \tag{в}$$

Тело II:

$$Q_{II} = \oint \delta Q_{II} = \oint (dU + A\delta L)_{II} = AL_{II}. \tag{г}$$

Система $I +\ II$:

$$\delta Q_I + \delta Q_{II} = 0;\quad Q_I + Q_{II} = \int_A^E (\delta Q_I + \delta Q_{II}) = 0. \tag{д}$$

Сравниваем (в), (г) и (д):

$$Q_I + Q_{II} = (U_E - U_A)_I + AL_I + AL_{II} = 0. \tag{е}$$

Это значит, что на рассматриваемом пути *А — Е* системы получена $(U_A - U_E > 0)$ или затрачена $(U_A - U_E < 0)$ работа:

$$AL_{I,II} = AL_I + AL_{II} = (U_A - U_E)_I. \tag{ж}$$

Возвратим тело I в исходное состояние (A_I) путем обратимого изотермического процесса (в этом обратимом процессе тело II отделено от тела I адиабатической перегородкой и не подвергается изменению), для чего подводим извне тепло $Q_I^* = Q_{EA}$ и затрачиваем или получаем работу AL_{EA} $(Q_{EA} \neq 0$ по следствию $II)$:

$$Q_I^* = Q_{EA} = (U_A - U_E)_I + AL_{AE}. \tag{з}$$

Заменяем по. уравнению баланса (ж)

$$(U_A - U_E)_I = AL_{I,\ II} \tag{и}$$

и далее

$$Q_I^* = Q_{EA} = AL_{I,\ II} + A_{EA} = AL. \tag{к}$$

В правой части полученного равенства (к) — полная работа кругового процесса *ABCDA* системы $I + II$, а слева — тепло, подведенное извне; такой результат эквивалентен полному превращению тепла в работу $(Q_I^* \rightarrow AL)$. Если кругоаой процесс системы $I + II$ осуществить в противоположном направлении (*ADCBA*), то полученный на обратном пути *AE* результат будет эквивалентен полному превращению работы в тепло $(AL_I \rightarrow Q_I^*)$ Одновременное осуществление прямого *ABCDA* и обратного *ADCBA* круговых процессов в параллельно работающих установках приведет к одновременному полному превращению тепла в работу и работы в тепло, что противоречит следствию I исходного постулата второго начала термостатики.

Итак, приходим к выводу, что теплообмен на замыкающей изотерме $E_I - A_I$ равен нулю $(Q^* = Q_{EA} = 0;$ отсюда непосредственно следует (по теореме несовместимости адиабаты и изотермы), что тело I возвратилось на исходную адиабату одновременно с возвращением в исходное состояние тела II, т. е. тела I и II возвращаются в исходное состояние одновременно.

Термин «возвращение системы в исходное состояние» в общем случае может обозначать не тождественность исходного и конечного состояний, а лишь их термодинамическую эквивалентность: системы, находящиеся в термодинамически эквивалентных состояниях, могут быть обратимо переведены а тождественные состояния без внешнего энергетического воздействия $(\delta L^* = 0;\ \delta Q^* = 0)$.

Теорема теплового равновесия тел является весьма общим следствием постулата второго начала термостатики. В частности, утверждение об одновременном возврате в исходное состояние термически сопряженных тел I и II приводит к выводу, что к. п. д. обратимых тепловых машин не зависит от вида цикла и природы рабочего вещества, и вполне определяется лишь значениями температур внешних источников — нагревателя и холодильника (теорема Карно).

в. Математическое выражение второго начала термостатики

Вывод о существовании абсолютной температуры (T) и энтропии (S) как термодинамических функций состояния любых тел и систем тел, находящихся в тепловом равновесии, составляет содержание второго начала термостатики, математическое выражение которого $(\delta Q = \delta Q^* + \delta Q^{**} = TdS)$ распространяется на любые процессы — обратимые и необратимые.

Построения второго начала термостатики могут быть осуществлены по различным схемам (Н. И. Белоконь. «Термодинамика». Госэнергоиздат, 1954), но обобщение любых построений на реальные равновесные процессы в принципе сводится к использованию теоремы теплового равновесия (следствие III постулата второго начала термостатики),

Рассмотрим адиабатически изолированную $(\delta Q = \delta Q^* + \delta Q^{**} = 0)$ систему тел I и II (рис. 19), находящихся в тепловом равновесии. Тело I является любым исследуемым телом или системой тел, находящихся в тепловом равновесии, а тело II—контрольное тело,

для выражений теплообмена которого ранее установлено существование интегрирующего делителя, зависящего, лишь от температуры (например, идеальный газ, § 4).

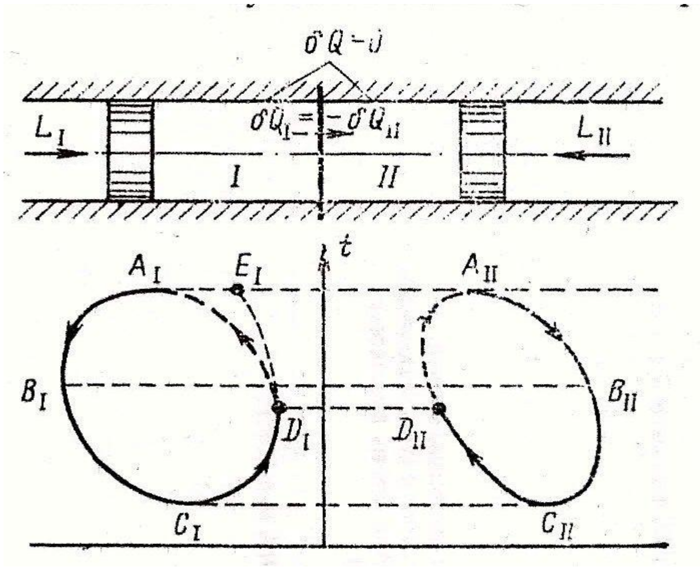


Рис.19. Адиабатически изолированная система тел I и II, находящихся в тепловом равновесии.

Если математическое выражение принципа существования энтропии известно лишь для условий обратимого изменения состояния контрольного тела (II), то в последующих построениях должно быть принято, что контрольное тело (II) совершает обратимые процессы, но при этом исследуемое тело (I) совершает любые равновесные процессы— обратимые или необратимые, заданные любым контуром или точками *A, B, C* и др. (рис. 19). Таким путем достигается обобщение любого частного выражения принципа существования энтропии (простейшие термодинамические системы, обратимые процессы) до уровня второго начала термостатики, как общего математического выражения принципа существования абсолютной температуры и энтропии для любых равновесных систем в условиях любых термодинамическпх процессов — обратимых и необратимых.

Термически сопряженные тела I и II могут проходить разнообразные пути изменения состояния, когда к этим телам извне подводится (или отводится) механическая работа, а между телами I и II, находящимися в тепловом равновесии, осуществляется обратимый теплообмен (рис. 19):

$$t_I = t_{II} = t, \quad \text{(а)}$$

$$\delta Q = \delta Q_I + \delta Q_{II} = 0. \quad \text{(б)}$$

Слагаемые уравнения (б) теплового баланса системы тел I и II могут быть разделены на любую функцию температуры системы, в частности на функцию, $\tau = \tau(t)$, являющуюся интегрирующим делителем выражений теплообмена контрольного тела II $(\delta Q_{II} = \tau dS_{II})$:

$$\frac{\delta Q_I}{\tau(t)} + \frac{\delta Q_{II}}{\tau(t)} = \frac{\delta Q_I}{\tau(t_I)} + \frac{\delta Q_{II}}{\tau(t_{II})} = 0. \quad \text{(в)}$$

Тела I и II возвращаются в исходное состояние одновременно (теорема теплового равновесия тел), поэтому каждое из слагаемых суммы отнесенных теплот (в) можно одновременно интегрировать по замкнутому контуру:

$$\oint \frac{\delta Q_I}{\tau(t_I)} + \oint \frac{\delta Q_{II}}{\tau(t_{II})} = 0. \tag{г}$$

Второй интеграл, как интеграл по замкнутому контуру полного дифференциала $S -$ функции состояния тела II, тождественно равен нулю

$$\oint \frac{\delta Q_{II}}{\tau(t_{II})} = \oint dS_{II} = 0. \tag{д}$$

Это значит, что и первый интеграл по замкнутому контуру также тождественно равен нулю

$$\oint \frac{\delta Q_I}{\tau(t_I)} = 0. \tag{е}$$

Отсюда следует, что подинтегральное выражение рассматриваемого интеграла (е) есть полный дифференциал функции состояния исследуемого тела I и что интегрирующий делитель является одинаковым (одинаково выражается в зависимости от температуры) для обоих тел, т.е. обладает свойствами универсальности —независимости от природы тел:

$$\frac{\delta Q_I}{\tau(t_I)} = dS_I \tag{ж}$$

По условию, тело I есть любое тело или система тел, находящихся в тепловом равновесии, а физические свойства тел I и II независимы, поэтому полученный результат (ж) может быть распространен на все процессы изменения состояния любых тел и систем тел, находящихся в тепловом равновесии:

$$\delta Q = \tau(t) dS. \tag{з}$$

Интегрирующему делителю $\tau(t)$, значения которого не зависят от природы тел I и II (термометрических тел), присваивается наименование абсолютной температуры

$$\tau(t) = T. \tag{91}$$

Шкала *T* называется *абсолютной термодинамической температурной шкалой*; та же шкала с произвольно смещенным началом отсчета в дальнейшем называется *практической термодинамической температурной шкалой* со смещенным началом (*t*), например стоградусная (℃) шкала (табл. 2):

$$t = T - T_0. \tag{91а}$$

Принцип существования *абсолютной температуры* (T) и *энтропии — термодинамической S — функции состояния,* полный дифференциал которой для всех

равновесных систем равен отношению элементарного количества тепла, характеризующего приведенный теплообмен $(\delta Q = \delta Q^* + \delta Q^{**})$, к абсолютной температуре системы (T):

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{\delta Q^* + \delta Q^{**}}{T}. \qquad (92)$$

Конечные изменения энтропии тел и систем тел, находящихся в тепловом равновесии, определяются путем интегрирования дифференциальных выражений энтропии:

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{\delta Q^* + \delta Q^{**}}{T}. \qquad (92a)$$

Выражения второго начала термостатики (92) неизменно формулируются *как равенства* для обратимых и необратимых процессов соответственно обобщенному выражению теплообмена как суммы внешнего и внутреннего теплообмена (приведенный теплообмен $Q = Q^* + Q^{**}$) и математическому выражению первого начала термостатики $(\delta Q = \delta Q^* + \delta Q^{**} = dU + \sum AF_i \, dx_i)$.

Объединенное выражение первого и второго начал термостатики для обратимых и необратимых процессов изменения состояния равновесных систем:

$$\delta Q^* + \delta Q^{**} = TdS = dU + A\delta L = dU + \sum_{i=1}^{i=n} AF_i \, dx_i. \qquad (93)$$

В рамках классической термодинамики, как термодинамики внешних балансов, такое уравнение связи функций состояния равновесных термодинамических систем может быть получено лишь путем сопоставлений математических выражений первого и второго начал термодинамики для обратимых процессов (§*7,* п. **а**); в связи с этим создается ошибочное представление о невозможности использования объединенного уравнения (93) в исследованиях реальных термодинамических процессов.

Второе начало термостатики приводит к весьма важным следствиям, из которых наибольшее значение имеют дифференциальные соотношения термодинамики (§9); некоторые простейшие следствия могут быть получены непосредственно из основного математического выражения второго начала термостатики $(\delta Q = TdS)$.

Следствие I. Координаты абсолютная температура — энтропия $(T — S)$ являются универсальными (не зависящими от природы тел) координатами термодинамического теплообмена любых тел и систем тел, находящихся в тепловом равновесии.

Количество тепла, характеризующее термодинамический теплообмен (теплообмен рабочего тела $\delta Q = \delta Q^* + \delta Q^{**}$), измеряется в координатах $T — S$ величиной площади между линией процесса *(1 — 2)* и осью *S* (рис. 20), причем знак теплообмена рассматриваемого тела $(\delta Q = TdS)$ определяется направлением изменения энтропии этого тела: возрастание энтропии тела характеризует подвод тепла к телу $(dS > 0;\ \delta Q > 0)$, а уменьшение энтропии — отвод тепла $(dS < 0;\ \delta Q < 0)$:

$$Q_{1,2} = \int_1^2 TdS = T_m \int_1^2 dS = T_m \, (S_2 - S_1), \qquad (94)$$

$$Q_{1,2}^* = Q_{1,2} - Q_{1,2}^{**} = \int_1^2 TdS - Q_{1,2}^{**}. \qquad (94a)$$

Уравнение термодинамического процесса в координатах $T — S$.

$$\varphi(T, S) = 0 \qquad (94б)$$

Уравнение связи переменных абсолютная температура и энтропия $\varphi(T, S) = 0$ совершенно достаточно для характеристики термодинамического теплообмена $(\delta Q = \delta Q^* + \delta Q^{**} = TdS)$ любой равновесной термодинамической системы.

Выражения теплообмена в координатах $T — S$ аналогичны общим выражениям термодинамической работы:

работа

$$\delta L_i = F_i dx_i; \;\; \delta L = \sum_{i=1}^{i=n} F_i \, dx_i,$$

теплообмен

$$\delta Q = TdS.$$

Элементарная работа $(\delta L_i = F_i dx_i)$ выражается как произведение обобщенной силы (F_i) на приращение деформационной координаты (dx_i), а теплообмен $(\delta Q = TdS)$ — как произведение абсолютной температуры (T) на изменение энтропии (dS). Следовательно, всякое энергетическое воздействие на тела (работа, теплообмен) определяется как произведение обобщенной силы на изменение деформационной координаты, причем в *случае теплового воздействия роль обобщенной силы играет абсолютная температура* (T), *а роль деформационной координаты - энтропия* (S).

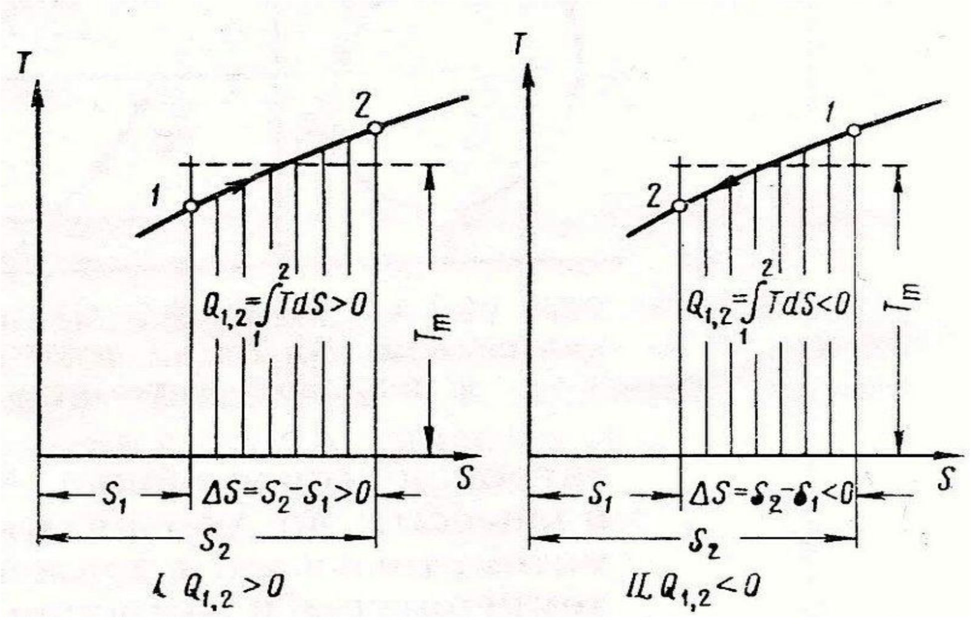


Рис.20. Сообщение и отвод тепла в термодинамических процессах (координаты $T - S$).

Адиабатический процесс $(\delta Q = 0)$ любых тел и систем тел, находящихся в тепловом равновесии, является также и изоэнтропийным процессом $(S = idem)$.

Из рассмотрения основного выражения второго начала термостатики для любых тел и систем тел, находящихся в тепловом равновесии $(\delta Q = TdS)$, следует, что в адиабатическом процессе этих тел и систем тел $(\delta Q = 0)$ энтропия сохраняет неизменный уровень $(T \neq 0; dS = 0)$:

$$S = idem. \qquad (95)$$

Адиабатические процессы изменения состояния любых тел и систем тел $(\delta Q = \delta Q^* + \delta Q^{**} = 0)$ в общем случае протекают с внешним теплообменом, компенсирующим необратимые процессы;

$$\delta Q^* = -\delta Q^{**}. \qquad (95а)$$

Термодинамический процесс, в котором исключен внешний теплообмен (δQ^*), будем называть *внешнеадиабатическим процессом* (табл. 3):

$$\delta Q^* = 0; \;\; dS = \frac{\delta Q^{**}}{T}. \qquad (95б)$$

В классической термодинамике понятия «теплообмен» и «внешний теплообмен» отождествляются и, соответственно, адиабатическим процессом называется внешнеадиабатический процесс, а изоэнтропийным процессом — обратимый адиабатический процесс.

Следствие II. Коэффициент полезного действия термодинамического цикла тепловых машин не зависит от вида цикла и природы рабочего тела цикла и вполне определяется лишь в зависимости от соотношения средних абсолютных температур рабочего тела в процессах сообщения и отъема тепла.

Термодинамическим циклом в дальнейшем называется обратимый круговой процесс рабочего тела тепловой машины, т.е. такой равновесный круговой процесс изменения состояния тела, в котором исключены необратимые потери рабочего процесса тепловых машин $(L^* = L;\;\; Q^* = Q)$, но равенство температур рабочего тела и внешних источников (нагреватель, холодильник) не является обязательным, так как рассматривается лишь изменение состояния рабочего тела термодинамического цикла (§ 6).

Работа и количество тепла измеряются в координатах $T — S$ (рис. 21) величинами соответствующих площадей (следствие I второго начала термостатики):

$$|Q_1| = \int_1^2 T_1 dS = T_{m,1}\,|\Delta S|, \qquad (а)$$

$$|Q_2| = \int_1^2 T_2\, dS = T_{m,2}|\Delta S_2|. \qquad (б)$$

В круговом процессе изменений состояния тела интегралы по замкнутому контуру всех функций состояния тела обращаются в нуль (§ 6):

$$\oint dz = 0; \quad z = t, u, s \text{ и т. п.} \tag{в}$$

Отсюда непосредственно следует, что увеличение энтропии рабочего тела в процессах сообщения тепла (ΔS_1) и уменьшение энтропии рабочего тела при отводе тепла (ΔS_2) в термодинамических циклах равны по абсолютной величине (рис. 21):

$$|\Delta S_1| = |\Delta S_2| = |\Delta S|. \tag{г}$$

Коэффициент полезного действия (η_t) и холодопроизводительность (χ_t) любого термодинамического цикла тепловых машин ($T_{m,1}$ — средняя абсолютная температура рабочего тела в процессе теплообмена Q_1; $T_{m,2}$— средняя абсолютная температура рабочего тела в процессе теплообмена Q_2):

$$\eta_t = \frac{|AL_1|}{|Q_1|} = 1 - \frac{|Q_2|}{|Q_1|} = 1 - \frac{T_{m,2}}{T_{m,1}}, \tag{96}$$

$$\chi_t = \frac{|Q_2|}{|AL_t|} = \frac{T_{m,2}}{T_{m,2} - T_{m,1}}, \tag{96а}$$

$$(\chi_t + 1)\eta_t = 1. \tag{96б}$$

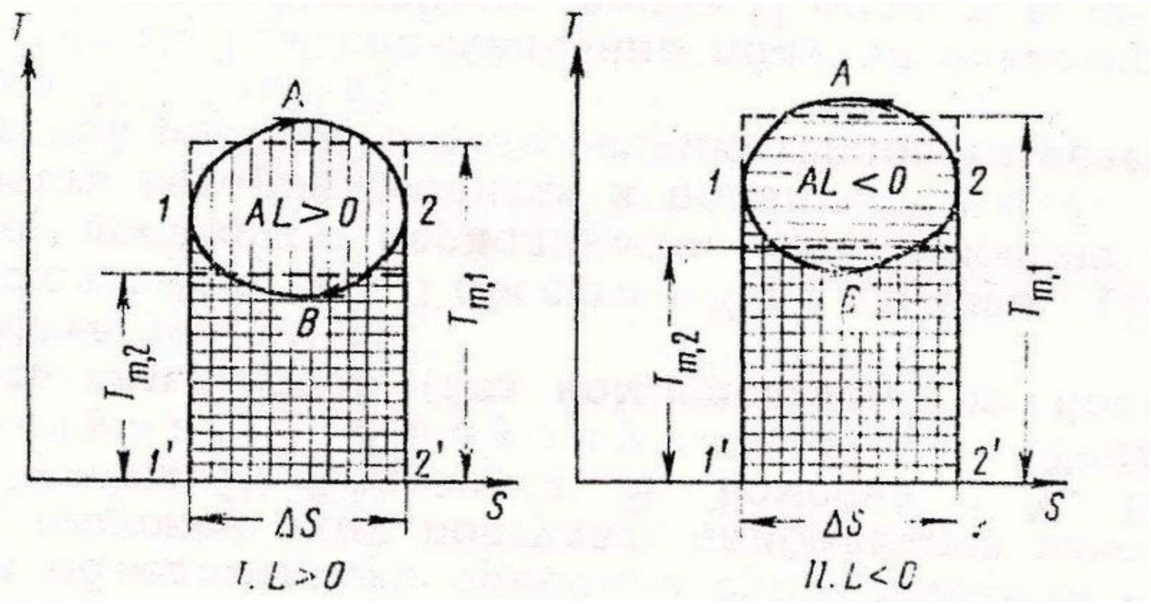


Рис. 21. Термодинамические циклы тепловых машин (координаты $T - S$)

В случае обратимых процессов средние температуры ($T_{m,1}$ и $T_{m,2}$) в равной мере характеризуют рабочее тело цикла и внешние источники — нагреватель и холодильник, а заключительное соотношение (956) должно рассматриваться как общее математическое выражение обратимости превращений тепла и работы в условиях механического

сопряжения как одинаковых (§6) так и различных (по виду цикла и природе рабочего вещества) обратимых тепловых машин, осуществляющих процессы между данными внешними источниками (t_1 и t_2).

Если температуры, характеризующие процессы теплообмена — величины постоянные ($T_{m,1} = T_1$ и $T_{m,2} = T_2$), то выражения к.п.д. (η_t) и холодопроизводительности (χ_t) независимо от вида цикла и природы рабочего вещества, формулируются так же, как соответствующие характеристики цикла Карно (§6).

Следствие III (теорема аддитивности энтропии): *изменение энтропии системы тел равно алгебраической сумме изменений энтропии всех тел системы.*

Количество тепла, полученное системой *r* тел, равно алгебраической сумме количеств тепла, полученных всеми телами системы:

$$\delta Q = \sum_{i=1}^{i=r} \delta Q_i.$$

Изменения энтропии каждого из тел равновесной системы ($T_1 = T$) и системы в целом определяются соответственно исходному математическому выражению второго начала термостатики:

тело i

$$dS_i = \frac{\delta Q_i}{T},$$

система r тел

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T}\sum_{i=1}^{i=r} \delta Q_i = \sum_{i=1}^{i=r} \frac{\delta Q_i}{T} = \sum_{i=1}^{i=r} dS_i.$$

Сравнивая полученные результаты ($dS = \sum dS_i$), приходим к выводу, что изменение энтропии равновесной системы равно алгебраической сумме изменений энтропии тел (элементов) системы, т. е. *энтропия равновесных систем есть аддитивная функция:*

$$dS = \sum_{i=1}^{i=r} dS_i = \frac{\delta Q}{T} = \frac{\delta Q^* + \delta Q^{**}}{T} = dS^* + dS^{**}. \qquad (97)$$

Принцип аддитивности энтропии равновесных систем может быть распространен также и на неравновесные системы:

$$dS = \sum_{i=1}^{i=r} dS_i = \sum_{i=1}^{i=r} \frac{\delta Q_i}{T_i} = \sum_{i=1}^{i=r} \frac{\delta Q_i^* + \delta Q_i^{**}}{T_i} = dS^* + dS^{**}. \qquad (97a)$$

В условиях неравновесных систем в состав внутреннего теплообмена включаются не только потери работы ($A\delta L^{**},$) но и слагаемые теплообмена между телами неравновесной системы (δQ_i^*)

$$\delta Q_i^{**} = \delta Q_i^{(1)} + \delta Q_i^{(2)} = \delta Q_i^* + A\delta L_i^{**}. \qquad (97б)$$

Адиабатические процессы неравновесных систем в общем случае, в отличие от равновесных, не являются изоэнтропийными, т. е. условия $\delta Q = \sum \delta Q_i = 0$ и $dS = \sum dS_i = 0$. условиях неравновесных систем несовместимы.

Следствие IV (общее определение температуры): *абсолютная температура равновесной термодинамической системы в общем случае* (макро- и микросистемы) *определяется как первая частная производная внутренней энергии по энтропии при постоянных значениях деформаиионных координат термодинамической работы* $(x_i = x_1,\ x_2, x_3, \dots, x_n)$:

$$T = \left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_{x_i}. \tag{98}$$

Это определение непосредственно следует из объединенного выражения первого и второго начал термостатики (93).

§ 8. ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

а. Постулат второго начала термодинамики

Наблюдения явлений природы показывают, что некоторые процессы имеют необратимый характер; таковы явления прямого теплообмена между телами (теплопроводность и радиационный теплообмен), процессы прямого превращения работы в тепло путем внешнего и внутреннего трения или электронагрева, диффузионные и дроссельные процессы и т.п.

Обобщающим выражением утверждений о необратимом течении непосредственно наблюдаемых процессов в природе является *принцип возрастания энтропии изолированных систем* (второе начало термодинамики). В основу построений второго начала классической термодинамики, как объединенного принципа существования и возрастания энтропии, положен один постулат; наибольшую известность получили постулаты Р. Клаузиуса, В. Томсона и М. Планка.

I. *Постулат Р. Клаузиуса* (1850 г,); «Теплота не может переходить сама собой (без компенсации) от более холодного тела к более теплому».

II. *Постулат В. Томсона-Кельвина* (1852 г): «Невозможно построить периодически действующую машину, вся деятельность которой сводится к поднятию тяжести (выполнению механической работы) и охлаждению теплового резервуара» (формулировка М. Планка).

Постулат В. Томсона-Кельвина получил известность как принцип исключенного Perpetuum mobile II рода, т. е. как утверждение о невозможности построения теплового двигателя, полностью превращающего тепло в работу.

III. *Постулат М. Планка* (1926 г.): «Образование тепла путем трения необратимо».

В постулате М. Планка наряду с категорическим отрицанием возможности полного превращения тепла в работу содержится неявное указание о возможности полного превращения работы в тепло (путем трения). Постулаты Р. Клаузиуса и В. Томсона - Кельвина формулируются ограничительно, как отрицания возможности какого-либо явления, т. е. как постулаты запрещения (отрицания).

Постулат второго начала термодинамики является основанием принципа возрастания энтропии изолированных систем, т. е. обобщенного утверждения об определенной

направленности наблюдаемых в природе реальных явлений; следовательно, этот постулат должен содержать указание об определенном направлении наблюдаемых в природе реальных процессов (по меньшей мере хотя бы одного, не вызывающего никаких сомнений), а не отрицание возможности противоположного течения их.

В связи с этим постулат второго начала термодинамики предлагается в форме следующего утверждения, определяющего направление одного из характерных явлений в нашем мире положительных абсолютных температур (§ 1): *«Работа может быть непосредственно и полностью превращена и тепло путем трения или электронагрева».*

Постулат второго начала термодинамики приводит к некоторым весьма важным следствиям.

Следствие I. Тепло не может быть полностью превращено в работу (принцип исключенного Perpetuum mobile II рода):

$$\eta < 1. \tag{99}$$

Отрицание возможности полного превращения тепла в работу получается в результате прямого сопоставления постулата второго начала термодинамики (работа может быть полностью превращена в тепло) и следствия I постулата второго начала термостатики (невозможно одновременное осуществление полных превращений тепла в работу и работы в тепло).

Итак, исключаются возможности осуществления вечных двигателей первого и второго рода, т. е. двигателей, способных выполнять работу без заимствования энергии извне (принцип исключенного Perpetuum mobile I рода как следствие первого начала термодинамики), и двигателей, способных полностью превращать тепло в работу (принцип исключенного Perpetuum mobile II рода как следствие второго начала термодинамики). Отсюда следует, что всякий тепловой двигатель должен иметь два тепловых источника различной температуры: нагреватель— источник тепла $(|Q_1| > |AL|$ и холодильник — приемник отводимого тепла $(|Q_2| = |Q_1| - |AL| > 0)$. Очевидно также, что неравенство $|Q_2| > 0$ эквивалентно утверждению о невозможности самопроизвольного перехода тепла от тел менее нагретых (холодильник t_2) к телам более нагретым (нагреватель $t_1 > t_2$).

Следствие II. Коэффициент полезного действия всякого необратимого теплового двигателя и холодопроизводительность необратимой холодильной машины, осуществляющих рабочие процессы при заданных температурах внешних источников $(T_1 > T_2)$, *всегда меньше к.п.д. и холодопризводительности обратимой тепловой машины, осуществляющей процессы превращения тепла и работы между теми же внешними источниками.*

Снижение к.п.д. реальных тепловых двигателей и холодопроизводительности холодильных машин сравнительно с к.п.д. и холодопроизводительностью обратимых тепловых машин $(\eta < \eta_{\text{обр}}; \chi < \chi_{\text{обр}})$ обусловлено наличием прямых превращений работы в тепло и нарушением условий равновесного течения процессов, в частности наличием разности температур между внешними источниками и рабочим телом реальных (необратимых) тепловых машин.

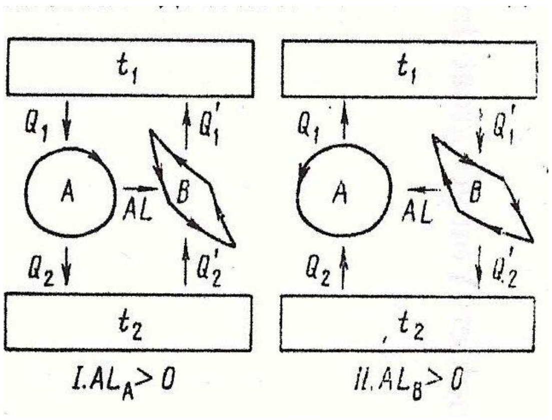


Рис.22. Схема механически сопряженных тепловых машин.

Рассмотрим систему механически сопряженных реальных тепловых машин (рис. 22) — двигателя *А* и холодильной машины *В* (знаки внешнего теплооомена опущены, т. е. $Q^* = Q$)

Двигатель (А):

$$\eta = \eta_A = \frac{|AL|}{|Q_1|}. \qquad \text{(а)}$$

Холодильная машина (В):

$$\chi = \chi_B = \frac{|Q_2'|}{|AL'|} = \frac{|Q_1'|}{|AL'|} - 1, \qquad \text{(б)}$$

Условие механического сопряжения:

$$|AL| = |AL'|. \qquad \text{(в)}$$

Сравниваем (а), (б), (в):

$$Q = |Q_1| - |Q_1'| = \frac{|AL|}{\eta} - (\chi + 1)|AL'| = \left(\frac{1}{\eta} - \chi - 1\right)|AL|. \qquad \text{(г)}$$

Согласно следствию I постулата второго начала термодинамики тепло может самопроизвольно переходить лишь от тел более нагретых к телам менее нагретым *(Q >0),* поэтому последнее соотношение (г) приводит к неравенству

$$\frac{1}{\eta} - \chi - 1 > 0. \qquad \text{(д)}$$

Сопоставляя полученный результат (д) с соотношением $(\chi_{\text{обр}} + 1)\eta_{\text{обр}} = 1$, характеризующим обратимые превращения тепла и работы (§ 7), приходим к выводу, что значения к.п.д. теплового двигателя и холодопроизводительности холодильной машины, осуществляющих рабочие процессы между одними и теми же внешними источниками, связаны соотношением (знаки неравенства для необратимых тепловых машин, знаки равенства — для обратимых):

$$(\chi + 1)\eta \le 1.$$

Частные случаи (рис. 22, I и II):

двигатель A — реальная машина (η), а холодильная машина (B) — обратимая $(\chi = \chi_{\text{обр}})$

$$\chi_{\text{обр}} + 1 = \frac{T_1}{T_1 - T_2} = \frac{1}{\eta_{\text{обр}}} \le \frac{1}{\eta};$$

двигатель (B)— обратимая машина $(\eta = \eta_{\text{обр}})$, а холодильная машина A— реальная (χ)

$$\eta_{\text{обр}} = 1 - \frac{T_2}{T_1} = \frac{1}{\chi_{\text{обр}}+1} \leq \frac{1}{\chi+1}.$$

Отсюда математические выражения рассматриваемой теоремы (следствие II постулата второго начала термодинамики):

$$\eta_{\text{обр}} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \geq \eta, \tag{101}$$

$$\chi_{\text{обр}} = \frac{T_2}{T_1 - T_2} \geq \chi. \tag{102}$$

Знаки неравенства для реальных (необратимых) тепловых машин, а знаки равенства — для обратимых.

Следствие III. Абсолютный нуль термодинамической шкалы температур недостижим.

Сопоставляем выражение к.п.д. обратимых тепловых машин, как наибольшего к.п.д. тепловых машин, который может быть получен при заданных температурах внешних источников (101) с математическим выражением (99) принципа исключенного Perpetuum mobile II рода (следствие I постулата второго начала термодинамики):

$$\eta_{\text{обр}} = 1 - \frac{T_2}{T_1} < 1.$$

Отсюда непосредственно находим ($T_1 > 0$ по праву свободного выбора):

$$T_2 > 0 \tag{103}$$

Следовательно, достижение абсолютного нуля термодинамической шкалы температур невозможно; это значит также, что значения абсолютных температур по термодинамической температурной шкале составляют последовательность положительных величин.

Поддержание состояния тела при температуре более низкой, чем температура окружающих тел ($T_2 < T_1$), может быть осуществлено помощью холодильной установки, компенсирующей теплообмен этого тела с окружающими телами ($Q_2 = Q^*$):

$$|AL| = \frac{|Q^*|}{\chi}.$$

Холодопроизводительность всякой установки меньше холодопроизводительности обратимых тепловых машин (102):

$$\chi < \frac{T_2}{T_1 - T_2}.$$

Расход энергии на поддержание стационарного состояния тела при температуре более низкой, чем температура окружающих тел, требует затраты энергии тем большей, чем ниже абсолютная температура рассматриваемого тела (T_2):

$$|AL| > \frac{T_1 - T_2}{T_2}|Q^*|; \quad \lim_{T \to 0}|AL| = \infty\ . \tag{103a}$$

Следовательно, поддержание стационарного состояния тела при температуре абсолютного нуля невозможно, так как необходимый в этом случае расход энергии на холодильную установку, компенсирующую теплообмен тела с окружающими телами системы, бесконечно велик ($T_2 \to 0;\ \ AL \to \infty$).

б. Математическое выражение второго начала термодинамики

Вывод о неизменном возрастании энтропии изолированных систем, составляющий основное содержание второго начала термодинамики, может быть получен различными путями.

Наиболее непосредственный и наглядный путь обоснования принципа возрастания энтропии — исследование круговых процессов тепловых машин на основе постулата второго начала термодинамики; в этом случае направление необратимых изменений состояния любых тел и систем тел может быть установлено в результате анализа изменений состояния какой-либо равновесной системы как рабочего тела в элементарном круговом процессе, например в элементарном цикле Карно.

Коэффициент полезного действия любого реального (необратимого) двигателя(следствие II постулата второго начала термодинамики):

$$\eta = 1 - \frac{|\delta Q_2^*|}{|\delta Q_1^*|} \le 1 - \frac{T_2}{T_1}. \qquad \text{(а)}$$

Отсюда

$$\frac{|\delta Q_1^*|}{T_1} - \frac{|\delta Q_2^*|}{T_2} \le 0. \qquad \text{(б)}$$

Знаки теплового баланса рабочего тела: тепло, полученное рабочим телом извне (δQ_1^*) имеет знак плюс, а отданное рабочим телом (δQ_2^*) — знак минус, т. е.

$$\delta Q_1^* = +|Q_1^*,|$$

$$\delta Q_2^* = -|\delta Q_2^*|.$$

Соответственно формулируется исходное неравенство (б) рассматриваемого кругового процесса:

$$\frac{\delta Q_1^*}{T_1} + \frac{\delta Q_2^*}{T_2} \le 0 \qquad \text{(в)}$$

Предположим, что участок *AB* рассматриваемого элементарного кругового процесса (рис.23) является элементом пути *1 — 2* изменений состояния рабочего тела; остальные элементы кругового процесса (BC, CD, DA) предполагаются обратимыми:

$$\frac{\delta Q_2^*}{T_2} = \left(\frac{\delta Q_2^*}{T_2}\right)_{\text{обр}} = dS_2 \tag{г}$$

Условие замыкания кругового процесса рабочего тела (§ 6):

$$dS_1 + dS_2 = 0 \tag{д}$$

Сопоставляем полученные результаты (г) и (д) с исходным соотношением (в):

$$\frac{\delta Q_1^*}{T_1} + \left(\frac{\delta Q_2^*}{T_2}\right)_{\text{обр}} = \frac{\delta Q_1^*}{T_1} - dS_1 \leq 0 \tag{е}$$

Отсюда

$$dS_1 \geq \frac{\delta Q_1^*}{T_1} \tag{ж}$$

Круговой процесс *ABCDA* в равной мере может быть циклом теплового двигателя $(\delta Q_1^* > 0)$ и циклом холодильной машины $(\delta Q_1^* < 0)$ поэтому полученное соотношение (ж) должно быть признано действительным для любого участка рассматриваемых изменений состояния равновесной системы тел (процесс *1 — 2*, рис. 23). Соответственно формулируется основное математическое выражение второго начала термодинамики как соотношение между приращением энтропии равновесных систем и величиной отношения количества тепла, характеризующего внешний теплообмен системы, к абсолютной температуре теплового равновесия тел системы (математическое выражение второго начала классической термодинамики как объединенный принцип существования и возрастания энтропии):

$$dS \geq \frac{\delta Q^*}{T}; \;\; S_2 - S_1 \geq \int_1^2 \frac{\delta Q^*}{T}. \tag{104}$$

Знаки неравенства для реальных (необратимых) процессов, знаки равенства — для обратимых.

Сопоставляем выражения второго начала термостатики (92) и второго начала термодинамики (104):

$$dS = \frac{\delta Q^* + \delta Q^{**}}{T} \geq \frac{\delta Q^*}{T}. \tag{а}$$

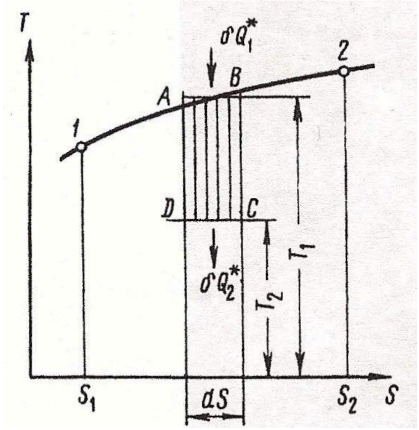


Рис. 23. Участок *AB* пути *1—2* изменения состояния равновесной системы.

Слагаемые изменения энтропии равновесной системы, характеризующие внешний (δQ^*) и внутренний (δQ^{**}) теплообмен системы:

$$dS^* = \frac{\delta Q^*}{T}; \quad dS^{**} = \frac{\delta Q^{**}}{T}. \qquad (б)$$

Сопоставляем полученные результаты (а) и (б):

$$dS^{**} = \frac{\delta Q^{**}}{T} \geq 0. \qquad (105)$$

Это значит, что изменения энтропии равновесных систем, обусловленные существованием внутреннего теплообмена $dS^{**} = \delta Q^{**}/T)$, имеют неизменно положительный знак (*принцип необратимости внутреннего теплообмена*).

Из математического выражения второго начала термодинамики (104) непосредственно следует также вывод о неизменном возрастании энтропии внешнеадиабатически изолированных систем $(\delta Q^* = 0)$:

$$dS_{изолир} \geq 0; \quad S_2 \geq S_1 \qquad (106)$$

Распределение знаков в математических выражениях и следствиях второго начала термодинамики: знаки равенства относятся к обратимым процессам, знаки неравенства — к любым реальным процессам.

Сравниваем общее выражение второго начала термостатики (98) с математическим выражением принципа необратимости внутреннего теплообмена (105):

$$dS = dS^* + dS^{**} \qquad (107)$$

$$dS^* = \sum_{i=1}^{r} \frac{\delta Q_i^*}{T_i}; \quad dS^{**} = \sum_{i=1}^{r} \frac{\delta Q_i^{**}}{T_i} \geq 0 \qquad (107а)$$

Это значит, что изменение энтропии любой термодинамической системы — равновесной $(T_i = T_j)$ и неравновесной $(T_i \neq T_j)$ изолированной $(\delta Q^* = 0)$ и неизолированной $(\delta Q^* \neq 0)$ всегда определяется как алгебраическая сумма двух слагаемых: *первое слагаемое* — изменение энтропии, обусловленное существованием внешнего

теплообмена (dS^*) и *второе слагаемое* —изменение энтропии, обусловленное существованием внутреннего теплообмена $(dS^* \geq 0)$. Первое слагаемое может иметь любой знак, а второе имеет неизменно положительный знак при всяком изменении состояния системы. Отсюда принцип возрастания энтропии изолированных систем, как следствие принципа необратимости внутреннего теплообмена:

$$dS_{\text{изолир}} = dS^{**} = \sum_{i=1}^{r} \frac{\delta Q_i^{**}}{T_i} > 0. \qquad (107б)$$

Итак, приходим к выводу, что возрастание энтропии изолированных систем обусловлено необратимостью внутреннего теплообмена, а математическое выражение принципа возрастания энтропии изолированных систем (106) является всего лишь следствием второго начала термостатики (98) и принципа необратимости внутреннего теплообмена (105, 107 а).

Третий постулат термодинамики, являющийся основанием второго начала термодинамики, устанавливает лишь факт существования одного какого-либо необратимого явления (трение, электронагрев, диффузия и т. п.), а второе начало термодинамики формулируется уже как общий принцип необратимости внутреннего теплообмена (105) или как принцип возрастания энтропии любых, изолированных систем (106). Это значит, что содержание постулата (частное утверждение, как констатация результатов систематических наблюдений отдельных явлений) и математическое выражение второго начала термодинамики (общий принцип, характеризующий направление течения всех явлений в природе) *не эквивалентны*, а общепринятое отождествление формулировок второго начала термодинамики и его постулата должно быть признано ошибочным.

В кинетической теории газов энтропия термодинамической системы рассматривается как функция вероятности (*p*) состояния этой системы (гипотеза Л. Больцмана). Сопоставление этой предпосылки с принципом аддитивности энтропии (следствие III второго начала термостатики, § 7) приводит к выводу, что энтропия изолированной системы является линейной функцией логарифма вероятности состояния этой системы:

$$S = S_0 + B \ln p, \qquad (108)$$

$$S_2 - S_1 = B \ln \frac{P_2}{P_1}. \qquad (108а\},$$

Так возникло толкование принципа возрастания энтропии изолированных систем как статистического закона: энтропия изолированной системы возрастает $(S_2 > S_1)$ при переходе этой системы от состояний менее вероятных к состояниям более вероятным $(p_2 > p_1)$, однако не исключается и возможность переходов изолированной системы от состояний более вероятных к состояниям менее вероятным $(p_2 < p_1)$ с соответствующим убыванием энтропии системы $(S_2 < S_1)$, например, в условиях самопроизвольного нарушения равновесия ее элементов (флуктуации плотности, температуры и т. п.).

Принцип необратимости внутреннего теплообмена $\left(dS^{**} = \frac{\delta Q^{**}}{T} > 0\right)$, являющийся развитием математического выражения второго начала классической термодинамики

$\left(dS \geq \frac{\delta Q^*}{T}\right)$, существенно ограничивает возможности статистического истолкования второго начала термодинамики: флуктуационные процессы (fluctuatio — колебание) самопроизвольного отклонения от равновесных состояний сопровождаются монотонным возрастанием энтропии в результате неизбежного существования внутреннего теплообмена $(dS^{**} > 0)$, поэтому изменения состояния изолированной системы в течение длительного времени неизменно приводят к возрастанию энтропии этой системы.

Сравниваем определение абсолютной температуры (следствие IV второго начала термостатики) и выражение принципа необратимости внутреннего теплообмена (105):

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{x_i}; \quad dS^{**} = \frac{\delta Q^{**}}{T} \geq 0.$$

Постулат и математическое выражение второго начала термостатики симметричны относительно знака абсолютной температуры (плюс или минус), что в сочетании с принципом необратимости внутреннего теплообмена как фундаментальным законом изменения состояния любых термодинамических систем (второе начало термодинамики) приводит к следующим выводам:

система А

$$\underline{T_A > 0;} \qquad dS_A^{**} = \frac{\delta Q_A^{**}}{T_A} > 0; \quad \delta Q_A^{**} > 0 \quad \text{(тепло)}, \tag{109}$$

система В

$$\underline{T_B < 0;} \qquad dS_B^{**} = \frac{\delta Q_B^{**}}{T_B} > 0; \qquad \delta Q_B^{**} < 0 \quad \text{(работа)} \tag{109а}$$

система А+В

$$dS_A^{**} + dS_B^{**} > 0; \qquad \delta Q_A^{**} + \delta Q_B^{**} \gtreqless 0 \tag{109б}$$

Если допустить возможность сосуществования процессов, эквивалентных взаимодействию систем А и В (переход через нуль шкалы $(\theta = \pm 1/T)$, то энтропия уже не будет мерой обесценения энергии (сумма $\delta Q_A^{**} + \delta Q_B^{**}$ может иметь любой знак), но принцип возрастания энтропии сохранит силу. $(dS_A^{**} > 0;\ dS_B^{**} > 0\ \text{и}\ dS_A^{**} + dS_B^{**} > 0)$. В этом случае даже при самых пессимистических философских обобщениях термодинамики за энтропией остается лишь аттрибут физического признака *необратимости течения времени.* Это значит также, что известная «теория тепловой смерти вселенной» (Клаузиус, Томсон-Кельвин, Джинс и др.) содержит *неявную предпосылку* о невозможности процессов, эквивалентных сосуществованию и взаимодействию во вселенной систем с положительными и отрицательными абсолютными температурами, однако эта предпосылка принципиально недоказуема.

§9. ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ СООТНОШЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ

Основные дифференциальные соотношения термодинамики, как системы равенств, получаются в результате сопоставления первого и второго начал термостатики, как системы неравенств — в результате сопоставления первого и второго начал термодинамики.

Аналитическое выражение первого начала термостатики для *простых* тел формулируется как дифференциальный бином (§4):

$$\delta q = Mdx + NdT. \qquad (а)$$

Полньй дифференциал энтропии (§ 7):

$$ds = \frac{\delta q}{T} = \frac{M}{T}dx + \frac{N}{T}dT. \qquad (б)$$

Первые частные производные энтропии:

$$\left(\frac{ds}{dx}\right)_t = \frac{M}{T}; \quad \left(\frac{\partial s}{dT}\right)_x = \frac{N}{T}. \qquad (в)$$

Смешанные частные производные:

$$\frac{\partial^2 s}{\partial x \partial T} = \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right) = \left[\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{N}{T}\right)\right]_t = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_t, \qquad (г)$$

$$\frac{\partial^2 s}{\partial T \cdot \partial x} = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial s}{\partial x}\right) = \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{M}{T}\right)\right]_x = \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_x - \frac{M}{T}\right]. \qquad (д)$$

Условие независимости выражения смешанных частных производных от последовательности дифференцирования (условие интегрируемости):

$$\frac{\partial^2 s}{\partial T \cdot \partial x} = \frac{\partial^2 s}{\partial x \cdot \partial T}$$

или

$$\left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_t = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_x - \frac{M}{T}. \qquad (е)$$

Первая (общая) и вторая (для однофазовых состояний) формы аналитического выражения первого начала термостатики для простых тел (§ 4):

$$\underline{\delta q = C_\vartheta dT + h_\vartheta d\vartheta;} \qquad x = \vartheta; \qquad N = C_\vartheta; \qquad M = h_\vartheta = \left(\frac{\partial u}{\partial \vartheta}\right)_t + AP, \qquad (ж_1)$$

$$\underline{\delta q = C_p dT + h_p dP;} \qquad x = P; \qquad N = C_p; \quad M = h_p = \left(\frac{\partial i}{\partial P}\right)_t - A\vartheta. \qquad (ж_2)$$

Частные производные коэффициента N $(T = idem)$:

$$\left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_t = \left(\frac{\partial C_\vartheta}{\partial \vartheta}\right)_t = \frac{\partial}{\partial \vartheta}\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right) = \frac{\partial^2 u}{\partial \vartheta \cdot \partial T}, \qquad (з_1)$$

$$\left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_t = \left(\frac{\partial C_p}{\partial P}\right)_t = \frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{\partial i}{\partial T}\right) = \frac{\partial^2 i}{\partial P \cdot \partial T}. \quad (з_2)$$

Частные производные коэффициента $M \ (x = idem)$:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_x = \left(\frac{\partial h_\vartheta}{\partial T}\right)_\vartheta = \frac{\partial}{\partial T}\left[\left(\frac{\partial u}{\partial \vartheta}\right)_t + AP\right] = \frac{\partial^2 u}{\partial \vartheta \cdot \partial T} + A\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_\vartheta, \quad (и_1)$$

$$\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_x = \left(\frac{\partial h_p}{\partial T}\right)_p = \frac{\partial}{\partial T}\left[\left(\frac{\partial i}{\partial P}\right)_t - A\vartheta\right] = \frac{\partial^2 i}{\partial P \cdot \partial T} - A\left(\frac{\partial \vartheta}{\partial T}\right)_p. \quad (и_2)$$

Сравниваем общее соотношение (е) с выражениями частных производных коэффициентов *M* и *N* первой формы $(ж_1, з_1, и_1)$ и второй формы $(ж_2, з_2, и_2)$:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial \vartheta \cdot \partial T} = \frac{\partial^2 u}{\partial \vartheta \cdot \partial T} + A\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_\vartheta - \frac{h_\vartheta}{T}, \quad (к_1)$$

$$\frac{\partial^2 i}{\partial P \cdot \partial T} = \frac{\partial^2 i}{\partial P \cdot \partial T} - A\left(\frac{\partial \vartheta}{\partial T}\right)_P - \frac{h_p}{T}. \quad (к_2)$$

Отсюда первое и второе дифференциальные соотношения второго начала термостатики для простых тел:

$$h_\vartheta = \left(\frac{\partial u}{\partial \vartheta}\right)_t + AP = AT\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_\vartheta, \quad (110\text{-}I)$$

$$h_p = \left(\frac{\partial i}{\partial P}\right)_t - A\vartheta = -AT\left(\frac{\partial \vartheta}{\partial T}\right)_p. \quad (110II)$$

Частные производные этих соотношений по температуре $(x = idem)$:

$$\left(\frac{\partial h_\vartheta}{\partial T}\right)_\vartheta = \frac{\partial^2 u}{\partial \vartheta \cdot \partial T} + A\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_\vartheta = A\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_\vartheta + AT\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_\vartheta,$$

$$\left(\frac{\partial h_p}{\partial T}\right)_p = \frac{\partial^2 i}{\partial P \cdot \partial T} - A\left(\frac{\partial \vartheta}{\partial T}\right)_p = -A\left(\frac{\partial \vartheta}{\partial T}\right)_p - AT\left(\frac{\partial^2 \vartheta}{\partial T^2}\right)_p.$$

Отсюда третье и четвертое дифференциальные соотношения второго начала термостатики для простых тел:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial \vartheta \cdot \partial T} = \left(\frac{\partial C_\vartheta}{\partial \vartheta}\right)_t = AT\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_\vartheta, \quad (110\text{-}III)$$

$$\frac{\partial^2 i}{\partial P \cdot \partial T} = \left(\frac{\partial C_p}{\partial P}\right)_t = -AT\left(\frac{\partial^2 \vartheta}{\partial T^2}\right)_p \quad (110\text{-}IV)$$

Сравниваем обе формы аналитического выражения первого начала термостатики для простых тел (ж1 и ж2):

$$\delta q = C_\vartheta dt + h_\vartheta d\vartheta -= C_p dt + h_p dP.$$

Отсюда исходное выражение разности истинных теплоемкостей при постоянном давлении (C_p) и постоянном объеме (C_ϑ):

$$C_p - C_\vartheta = h_\vartheta \frac{\partial \vartheta}{\partial t} - h_p \frac{dP}{dT}.$$

Разность истинных теплоемкостей $(C_p - C_\vartheta)$ как разность функций состояния, не зависит от вида процесса и может быть установлена, в частности, в процессе $P = idem$:

$$C_p - C_\vartheta = h_\vartheta \left(\frac{d\vartheta}{dT}\right)_p.$$

Сравнивая этот результат с выражением первого калорического коэффициента (110-I), приходим к пятому дифференциальному соотношению второго начала термостатики для простых тел:

$$C_p - C_\vartheta = AT \left(\frac{d\vartheta}{\partial T}\right)_p \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_\vartheta. \tag{110-V}$$

Заменяем в аналитических выражениях первого начала термостатики калорические коэффициенты (h_ϑ, h_p) их значениями $(110 - I)$ и $(110 - II)$:

$$\delta q = \delta q^* + \delta q^{**} = C_\vartheta dT + h_\vartheta d\vartheta = C_\vartheta dT + AT \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_\vartheta d\vartheta, \tag{111}$$

$$\delta q = \delta q^* + \delta q^{**} = C_p dT + h_p dP = C_P dT - AT \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial T}\right)_p dP. \tag{112}$$

Соответственно формулируется объединенное аналитическое выражение первого и второго начал термостатики для простых тел (зависимость приращений функций состояния в любых равновесных процессах — обратимых и необратимых):

$$\delta q^* + \delta q^{**} = Tds = C_\vartheta dT + AT \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_\vartheta d\vartheta = C_p dT - AT \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial T}\right)_p dP, \tag{113}$$

$$ds = \frac{C_\vartheta}{T} dT + A \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_\vartheta \partial\vartheta = \frac{C_p}{T} dT - A \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial T}\right)_p dP, \tag{114}$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_\vartheta = \frac{C_\vartheta}{T}; \; \left(\frac{\partial s}{\partial \vartheta}\right)_t = \frac{h_\vartheta}{T} = A \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_\vartheta, \tag{114а}$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T}; \; \left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_t = \frac{h_p}{T} = -A \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial T}\right)_p. \tag{114б}$$

Дифференциальные соотношения второго начала термостатики (110) широко используются при изучении физических свойств простых тел и, в частности, при составлении эмпирических уравнений состояния простых тел. Эти соотношения дают также возможность упростить расчетные уравнения термодинамических процессов изменения состояния, главным образом адиабатического процесса, причем в основу анализа полагается объединенное аналитическое уравнение термодинамики для простых тел (113).

На основе дифференциальных соотношений второго начала термостатики (110) может быть построена вполне строгая термодинамическая теория идеальных газов, подчиняющихся (по определению) уравнению Клапейрона (34):

$$P\vartheta = RT; \; \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_\vartheta = \frac{R}{\vartheta}; \; \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{P}. \tag{115}$$

Полученные выражения производных сравниваем с выражениями калорических коэффициентов $(110 - I, II)$:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial \vartheta}\right)_t = h_\vartheta - AP = AT\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_\vartheta - AP = \frac{ART}{\vartheta} - AP = 0, \tag{а}$$

$$\left(\frac{\partial i}{\partial P}\right)_t = h_p + A\vartheta = -AT\left(\frac{\partial \vartheta}{\partial T}\right)_p + A\vartheta = -\frac{ART}{\vartheta} + A\vartheta = 0. \tag{б}$$

Отсюда закон Джоуля:

$$u = u(t);\ \ i = i(t). \tag{116}$$

Если в уравнение состояния идеального газа входит абсолютная температура по газовой шкале (исходная формулировка уравнения Клапейрона $P\vartheta = RT'$), причем газ подчиняется условию $u = u(t)$ или $i = i(t)$, то из дифференциальных соотношений (а) и (б) непосредственно получим, что абсолютная температура по газовой шкале тождественна абсолютной температуре по термодинамической шкале Кельвина ($T' = mT$ или $T' = T$).

Из сопоставления производных (115) с пятым дифференциальным уравнением (110-V) непосредственно получается закон Майера $\left(C_p - C_\vartheta = AR\right)$.

На основе первого и второго начал термодинамики получаются многочисленные неравенства, вытекающие из соотношения, характеризующего (при заданных внешних условиях) момент достижения равновесного состояния всякой термодинамической системы:

$$S = maximum. \tag{117}$$

Отсюда неравенства термодинамики простых тел во всех достижимых состояниях этих тел (Н. И. Белоконь. «Термодинамика», Госэнергоиздат, 1954).

1. Истинная теплоемкость при постоянном объеме простого тела, находящегося в устойчивом термодинамическом равновесии, имеет неизменно положительный знак:

$$C_\vartheta > 0. \tag{118 - I}$$

2. Соотношение истинных теплоемкостей простого тела при постоянном давлении и постоянном объеме неизменно больше единицы и, следовательно, истинная теплоемкость простого тела при постоянном давлении больше истинной теплоемости при постоянном объеме и имеет неизменно положительный знак:

$$C_p > C_\vartheta > 0. \tag{118-II}$$

3. Коэффициенты адиабатической (σ_s) и изотермической (σ) сжимаемости простых тел имеют неизменно положительный знак, причем коэффициент изотермической сжимаемости больше коэффициента адиабатической сжимаемости:

$$\sigma_s = -\frac{1}{\vartheta}\left(\frac{\partial \vartheta}{\partial P}\right)_s > 0, \tag{118-III}$$

$$\sigma = -\frac{1}{\vartheta}\left(\frac{\partial \vartheta}{\partial P}\right)_t = \frac{C_p}{C_\vartheta}\sigma_s > \sigma_s > 0. \tag{118-IV}$$

4. Показатели адиабатического $(k = n_s)$ и изотермического (n_t) процессов— величины положительные, причем показатель адиабатического процесса больше показателя изотермического процесса:

$$n_t = -\frac{\vartheta}{P}\left(\frac{\partial P}{\partial \vartheta}\right)_t = \frac{1}{\sigma P} > 0, \tag{118-V}$$

$$k = -\frac{\vartheta}{P}\left(\frac{\partial P}{\partial \vartheta}\right)_s = \frac{1}{\sigma_s P} = \frac{C_p}{C_\vartheta} n_t > n_t > 0. \tag{118-VI}$$

Перечисленные неравенства (118) действительны для любых состояний простого тела — однофазовых и двухфазовых.

Следует отметить, что из условия термодинамического равновесия простых тел $(S = maximum)$ получается всего лишь одно основное неравенство, характеризующее физические свойства этих тел (например, $C_\vartheta > 0$ или $\sigma_s > 0$), а другие неравенства (например, $C_p - C_\vartheta > 0,\ \sigma > 0$ и т. п.) получаются в результате сопоставления основного неравенства с дифференциальными соотношениями второго начала термостатики для простых тел. Точно так же, среди дифференциальных соотношений второго начала термостатики (110) лишь одно является следствием принципа существования энтропии простых тел (например, выражение для h_ϑ), а остальные получаются в результате сопоставления этого основного соотношения с математическим выражением первого начала термостатики.

§10. ПАРЫ И РЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ

В термодинамической классификации однокомпонентных простых тел, состояние которых характеризуется значениями переменных t, ϑ (или P, ϑ), различают лишь два вида агрегатных состояний—однофазовое и двухфазовое (§ 3). В связи с этим в дальнейшем приняты следующие определения.

I. Насыщенный пар — двухфазовая равновесная система жидкость — пар (сухой); температура и давление насыщенного пара связаны уравнением фазового равновесия:

$$\varphi(P, t_s) = 0, \tag{119}$$

$$t_s = t_s(P). \tag{119а}$$

Паровая и жидкая фазы насыщенного пара сосуществуют, в связи с чем понятия пар (сухой) и жидкость в области насыщенного пара могут быть строго термодинамически определены.

II. Перегретый пар—однофазовое газообразное состояние вещества: температура (t) перегретого пара данного давления (P)выше температуры насыщенного пара (t_s) того же давления:

$$t > t_s(P). \tag{120}$$

III. В закритической области $\left(P > P_{кр};\ t > t_{кр}\right)$, где нет энергетического барьера между паром и жидкостью $(r = 0)$, классификация агрегатных состояний может быть осуществлена лишь на основе вторичных признаков. В частности, будем предполагать, что уравнение линии равновесия фаз пар — жидкость $\varphi(P, t_s) = 0$ продолжено за пределы критической точки как огибающая точек максимума изобар в координатах C_p—T и, следовательно, в закритической области можно различать (в известной мере условно) состояния жидкости $(t < t_s)$ и перегретого пара $(t > t_s)$.

IV. Реальный газ — высоко перегретый пар, состояние которого незначительно отличается от состояния идеального газа.

Таким образом, в термодинамическом описании паров и реальных газов следует различать лишь два состояния—насыщенные пары (двухфазовые системы) и перегретые пары (однофазовые газообразные состояния); описание термодинамических свойств

реальных газов включается в раздел описания термодинамических свойств перегретых паров.

а. Насыщенный пар

Основной характеристикой насыщенного пара как двухфазовой системы является весовая (массовая) концентрации сухого пара $(x) -$ паросодержание, или концентрация жидкости $(1-x) -$ влагосодержание:

$$x = \frac{G''}{G} = \frac{G''}{G'+G''}. \tag{121}$$

$$1 - x = \frac{G'}{G} = \frac{G'}{G'+G''}. \tag{121а}$$

Область насыщенного пара ограничивается предельными кривыми кипящей жидкости $(x=0)$; и сухого насыщенного пара $(x=1)$; предельные кривые пересекаются в критической точке (рис. 24).

Все функции состояния насыщенного пара (и вообще всех равновесных двухфазовых систем), пропорциональные количеству вещества, *аддитивны*, т. е. допускают возможность прямого сложения:

$$Z = Z' + Z'', \tag{122}$$

$$Z = zG;\ \ Z' = z'G';\ \ \ Z'' = z''G'', \tag{122а}$$

где z', z'' и $z -$ удельные характеристики жидкости (z'), сухого насыщенного пара (z'') и насыщенного пара как двухфазовой системы (z).

К числу аддитивных функций состояния принадлежат: объем $(V' = \vartheta'G';\ V'' = \vartheta''G'';\ V = \vartheta G)$, внутренняя энергия $(U' = u'G'; U'' = u''G''; U = uG)$, энтальпия $I' = i'G';\ I'' = i''G'';\ I = iG)$, энтропия $(S' = s'G';\ S'' = s''G'';\ S = sG)$ и т.п.

Сравниваем (122) и (122а)

$$zG = z'G' + z''G''.$$

Отсюда расчетное выражение удельных термодинамических величин насыщенного пара (и вообще всех равновесных двухфазовых систем; $z = \vartheta, u, i, s$ и т. п.):

$$z = (1-x)z' + xz'', \tag{123}$$

$$\vartheta = (1-x)\vartheta' + x\vartheta'', \tag{123а}$$

$$i = (1-x)i' + xi'' = i' = xr, \tag{123б}$$

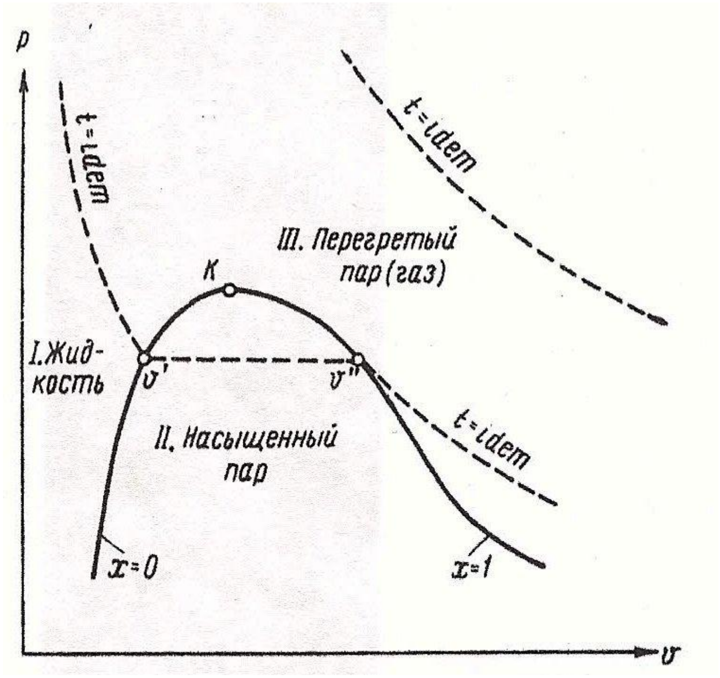


Рис. 24. Состояния жидкости, насыщенного пара и перегретого пара или газа в координатах $P - \vartheta$.

где r — скрытая теплота парообразования ($P = idem$; $\delta q = di$)

$$r = \int_{x=0}^{x=1} \delta q = \int_{x=0}^{x=1} di = i'' - i'. \qquad (123в)$$

Энтропия насыщенного пара ($P = idem$; $T = T_s$):

$$s = s' + \int_{x=0}^{x} \frac{\delta q}{T} = s' + \int_{x=0}^{x} \frac{di}{T_s} = s' + \int_{x=0}^{x} \frac{r dx}{T_s} = s' + \frac{r}{T_s} \int_{x=0}^{x} dx = s' + \frac{xr}{T_s}$$

или

$$s = s' + \frac{xr}{T_s} = (1 - x)s' + xs'', \qquad (124)$$

$$s'' - s' = \frac{r}{T_s}. \qquad (124а)$$

Удельные характеристики кипящей жидкости ($z' = \vartheta', u', i', s' \ldots$) и сухого насыщенного пара ($z'' = \vartheta'', u'', i'', s'' \ldots$) определяются экспериментально в зависимости от давления P или температуры (t_s) насыщенного пара; эти опытные данные составляют основу паровых таблиц любого вещества:

$$z' = z'(P) = z_1'(t_s); \;\; z'' = z''(P) = z_1''(t_s). \qquad (125)$$

Наряду с данными об удельных характеристиках кипящей , жидкости (z') и сухого насыщенного пара (z'') в паровых таблицах приводятся также опытные данные, эквивалентные уравнению фазового равновесия $t_s = t_s(P)$ или $P = P(t_s)$.

Дифференциальное уравнение фазовых превращений получается как частное выражение основного дифференциального соотношения второго начала термостатики (§ 9):

$$h_\vartheta = \frac{\delta q_t}{d\vartheta} = AT\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_\vartheta. \quad \text{(a)}$$

В области двухфазового состояния температура и давление связаны уравнением фазового превращения $\varphi(P, t_s) = 0$, поэтому частная производная давления по температуре в исходном соотношении (а) должна рассматриваться как полная:

$$\frac{\delta q_t}{d\vartheta} = AT\frac{dP}{dT}. \quad \text{(б)}$$

Заменяем $(P = idem)$:

$$\delta q_t = di + rdx;\ \ d\vartheta = (\vartheta'' - \vartheta')dx;\ \ \frac{r}{\vartheta'' - \vartheta'} = AT\frac{dP}{dT}. \quad \text{(в)}$$

Соответственно формулируется дифференциальное уравнение фазовых превращений (уравнение Клапейрона — Клаузиуса):

$$\frac{P}{T}\cdot\frac{dT}{dP} = \frac{d\log T}{d\log P} = \frac{AP(\vartheta'' - \vartheta')}{r} = \eta_s, \quad \text{(126)}$$

где $\eta_s -$ коэффициент внешней работы фазового превращения, определяемый по величине отношения внешней работы фазового превращения (Al_s) к скрытой теплоте этого превращения (*r*) :

$$\eta_s = \frac{Al_s}{r} = \frac{AP(\vartheta'' - \vartheta'}{r}. \quad \text{(126a)}$$

В области весьма малых давлений $(\lim P = 0)$ пар подчиняется уравнению Клапейрона $(P\vartheta = RT)$, а скрытая теплота стремится к конечному пределу $(\lim r = r_0)$:

$$\lim_{p\to 0} \eta_s = \lim_{p\to 0}\frac{d\log T}{d\log P} = \frac{ART}{r_0} = \lambda_0 T.$$

На этом основании для всей линии фазовых превращений рассматриваемого вида (испарение, плавление, сублимация) может быть принято:

$$\eta_s = \frac{d\ln T}{d\ln P} = \frac{1}{T}\cdot\frac{dT}{d\ln P} = T\lambda(t). \quad \text{(127)}$$

Интегралы дифференциальных уравнений (127):

$$\frac{T}{T_0} = \left(\frac{P}{P_0}\right)^m;\ \ \frac{T_0}{T} - 1 = \alpha\lg\frac{P_0}{P}, \quad \text{(128)}$$

$$m = \overline{\eta_s};\ \ \alpha = \frac{T_0\,\overline{\lambda}\,(T)}{\lg e}, \quad \text{(128a)}$$

где $P_0, T_0 -$ координаты опорной точки; $\overline{\eta_s}$, $\overline{\lambda}\,(T)$ $-$ средние значения соответствующих величин $(\eta_s$и $\lambda)$ в интервале $P - P_0$ (или $T - T_0$).

Для линии испарения $(T = T_s)$ в качестве опорной точки наиболее целесообразно принять критическую точку $\left(P_0 = P_{\text{кр}};\ T_0 = T_{\text{кр}}\right)$.

Уравнение фазового равновесия системы пар — жидкость (128) может быть принято в качестве условной линии раздела однофазовых состояний (линия фазовых переходов второго рода) в закритической области.

б. Перегретый пар

В непосредственной близости от верхней пограничной кривой насыщенного пара $(x = 1)$ функции состояния перегретого пара $(z = P\vartheta; u, i, s$ и т. п.) могут быть вычислены путем осреднения частных производных этих функций по температуре при постоянном давлении $(P = idem)$:

$$\left(\frac{\partial z}{\partial T}\right)_p = N_z; \;\; z = z'' + \int_{T=T_s}^{T} N_z\, dT = z'' + N_{zm}(T - T_s) \qquad (129)$$

<u>$z = i;$</u> $$\left(\frac{\partial i}{\partial T}\right)_p = C_p; \;\; i = i'' + C_{pm}(T - T_s). \qquad (129а)$$

Вдали от верхней пограничной кривой насыщенного пара перегретый пар рассматривается как реальный газ, незначительно отклоняющийся от состояния идеального газа (§ 3).

§ 11. СМЕСИ ЖИДКОСТЕЙ, ПАРОВ И ГАЗОВ

Смеси есть системы тел (компонентов) химически не взаимодействующих между собой. Предполагается также, что структура отдельных компонентов смеси в процессах смесеобразования и стабилизации смеси не изменяется; в частности, исключается возможность полимеризации — процесса, приводящего к изменению молекулярного веса компонента без изменения его химической природы, например, переход

$$C_mH_nO_r \rightarrow (C_mH_nO_\mathrm{r})_s.$$

а. Концентрация компонентов

Весовая (массовая) концентрация компонента (m_i) есть величина отношения стандартного веса компонента $(G_i -$ символ количества вещества) к стандартному весу смеси (G):

$$m_i = \frac{G_i}{G}; \qquad G = \sum_{i=1}^{i=n} \overline{G}_i, \qquad (130)$$

$$\sum_{i=1}^{i=n} m_i = \sum_{i=1}^{i=n} \frac{G_i}{G} = \frac{1}{G}\sum_{i=1}^{i=n} G_i = 1. \qquad (130а)$$

Молярная концентрация компонента (r_i) есть величина отношения количества молей компонента $(\overline{G}_i)$ к полному количеству молей смеси $(\overline{G})$:

$$r_i = \frac{\overline{G}_i}{\overline{G}}; \qquad \overline{G} = \sum_{i=1}^{i=n} \overline{G}_i, \qquad (131)$$

$$\sum_{i=1}^{i=n} r_i = \sum_{i=1}^{i=n} \frac{\overline{G}_i}{\overline{G}} = \frac{1}{\overline{G}} \sum_{i=1}^{i=n} G_i = 1. \qquad (131а)$$

Количество молей компонента $(\overline{G}_i \ кмоль)$ равно величине отношения стандартного веса компонента $(G_i \ кг)$ к его молекулярному весу (μ_i):

$$\overline{G}_i = \frac{G_i}{\mu_i}. \qquad (а)$$

То же определение распространяется на смесь в целом:

$$\overline{G} = \frac{\overline{G}}{\mu_m}. \qquad (б)$$

Сравниваем (а) и (б):

$$\mu_m = \frac{G}{\overline{G}} = \frac{1}{\overline{G}} \sum_{i=1}^{i=n} G_i = \frac{1}{\overline{G}} \sum_{i=1}^{i=n} \mu_i \overline{G}_i = \sum_{i=1}^{i=n} \mu_i \frac{\overline{G}_i}{\overline{G}} = \sum_{i=1}^{i=n} \mu_i r_i, \qquad (в)$$

$$\frac{1}{\mu_m} = \frac{\overline{G}}{G} = \frac{1}{G} \sum_{i=1}^{i=n} \overline{G}_i = \frac{1}{G} \sum_{i=1}^{i=n} \frac{G_i}{\mu_i} = \sum_{i=1}^{i=n} \frac{1}{\mu_i} \cdot \frac{G_i}{G} = \sum_{i=1}^{i=n} \frac{m_i}{\mu_i}. \qquad (г)$$

Соответственно формулируются расчетные выражения молекулярного веса смеси (μ_m) в зависимости от молекулярных весов (μ_i) и концентраций $(r_i, \ m_i)$ компонентов:

$$\mu_m = \sum_{i=1}^{i=n} r_i \, \mu_i = \frac{1}{\sum_{i=1}^{i=n} \frac{m_i}{\mu_i}} = \frac{G}{\overline{G}}. \qquad (132)$$

Соотношение весовых (m_i) и молярных (r_i) концентраций компонентов смеси:

$$\frac{m_i}{r_i} = \frac{G_i}{G} \cdot \frac{\overline{G}}{\overline{G}_i} = \frac{G_i}{\overline{G}_i} \cdot \frac{\overline{G}}{G} \ .$$

Сравниваем этот результат с исходными определениями $(\mu_i = G_i/\overline{G}_i, \ \ \mu_m = G/\overline{G})$:

$$\frac{m_i}{r_i} = \frac{\mu_i}{\mu_m}. \qquad (133)$$

Расчетные выражения среднего молекулярного веса смеси (132) и соотношения концентраций (133) используются при взаимных пересчетах концентраций $(r_i, \ m_i)$, а также при определениях физико-химических характеристик смесей (например, при определении характеристической постоянной смеси идеальных газов).

Расчетные определения концентраций и среднего молекулярного веса (130) — (133) действительны в условиях компонентов любой природы и любой схемы смешения.

б. Основные схемы смешения

I. Схема *постоянного объема* $(V = idem)$.

Система представляет собой ряд изолированных резервуаров постоянного объема $(V_1,\ V_2, \dots, V_{n}),$ разделенных кранами (рис. 25, I); в каждом резервуаре содержится один компонент, исходное состояние которого предполагается известным $(V_i,\ G_i,\ U_i,\ P_i,\ T_i\mu_i,$ и т.п.). Вскоре после открытия кранов давление в резервуарах выравнивается (P'_m), а затем происходит выравнивание температур и концентраций компонентов во всем объеме (диффузионные процессы) — система переходит в состояние термодинамического равновесия $(V, G, U, P_m, T_m,\ \mu_m$ и т. п.).

Во всех стадиях процесса смешения по схеме I полный объем систем сохраняет неизменную величину $(V = V_1 + V_2 + \ldots + V_n) -$ отсюда наименование этой схемы $(V = idem)$.

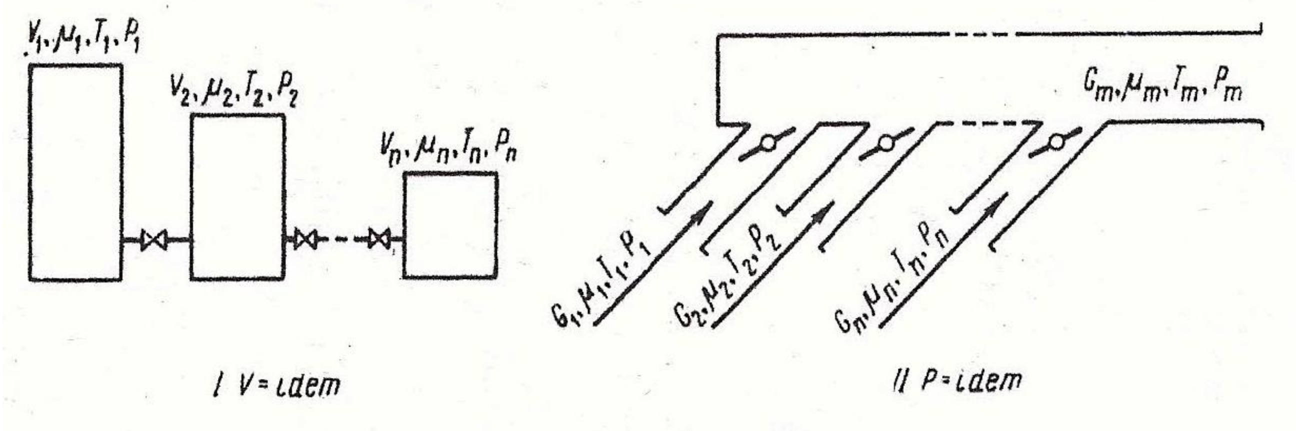


Рис.25. Основные схемы смешения.

В процессе смешения $V = idem$ тепло извне не подводится $(Q_{1,2} = 0)$ и внешняя работа не совершается $\left(L^*_{1,2} = 0\right)$; следовательно, для описания перехода системы от исходного состояния (*1*) к конечному (*2*) может быть использовано выражение первого начала термодинамики по внешнему балансу замкнутой системы (§ 4):

$$U_2 - U_1 = Q^*_{1,2} - AL^*_{1,2} = 0. \qquad (134)$$

Это значит, что смешение по схеме $I\ (V = idem)$ происходит с сохранением постоянного уровня внутренней энергии системы $(U = idem)$.

II. Схема *постоянного давления* $(P = idem)$.

Схема смешения, называемая в дальнейшем схемой постоянного давления $(P = idem)$, есть схема смешения потоков (рис. 25, II): к коллекторному трубопроводу $(G, U, I, P_m, T_m, \mu_m$ и т.п.) подводятся отдельными изолированными трубопроводами компоненты смеси $(G_i, U_i, I_i\ P_i, T_i, \mu_i,$ и т. п.), причем поступление каждого компонента

регулируется заслонкой на каждом трубопроводе (дроссельные процессы). Давление компонентов после прохождения заслонки (но до смешения) снижается до уровня давления в коллекторе $(P_m)-$ отсюда наименование схемы $(P = idem)$.

Заключительные процессы смешения — выравнивание температур и концентраций (диффузионные процессы) и переход системы в состояние термодинамического равновесия $(S = maximum)$.

В процессе смешения $P = idem$ тепло извне не подводится $(Q^*_{1,2} = 0)$ и внешняя работа потоками не совершается $\left(W^*_{1,2} = 0\right)$; следовательно, для описания перехода системы от исходного состояния (*1*) к конечному (*2*) может быть использовано выражение первого начала термодинамики для потоков по внешнему балансу (§ 4):

$$I_2 - I_1 = Q^*_{1,2} - AW^*_{1,2} = 0. \qquad (135)$$

Это значит, что смешение по схеме $II\ (P = idem)$ происходит с сохранением постоянного уровня энтальпии системы $(I = idem)$.

в. Смеси идеальных газов

Смеси идеальных газов—простейший вид гомогенных смесей, т. е. смесей, не имеющих (в отличие от гетерогенных) внутренних поверхностей раздела и образующих одну фазу. Сравнительная простота законов идеальных газов существенно упрощает задачу исследования характеристик таких смесей.

I. Смеси идеальных газов подчиняются уравнению Клапейрона (по общему определению идеального газового состояния):

$$PV = GR_mT = \overline{G}\ \overline{R}T.$$

Отсюда

$$R_m = \frac{\overline{G}}{G}\overline{R} = \frac{\overline{R}}{\mu_m} = \frac{1}{\sum_{i=1}^{n}\frac{r_i}{R_i}} = \sum_{i=1}^{n} m_i\, R_i, \qquad (136)$$

и далее

$$\frac{PV}{T} = \overline{G}\ \overline{R} = \sum_{i=1}^{n} G_i\, R_i = \sum_{i=1}^{n}\frac{P_iV_i}{T_i}\,. \qquad (136а)$$

Последним соотношением (136а) устанавливается связь характеристик равновесного состояния системы до и после смешения.

II. Объемные содержания компонентов смеси идеальных газов (например, по данным поглотительпого газового анализа), как соотношения объемов компонента (V_i) и смеси в целом (V) в силу определения этих объемов при одинаковых физических условиях, (P, T) тождественны молярным концентрациям компонентов, что непосредственно следует из закона Авогадро:

$$\left(\frac{V_i}{V}\right)_{p,t} = \frac{\overline{G}_i}{\overline{G}}\left(\frac{\vartheta_i}{\overline{\vartheta}}\right)_{P,t} = \frac{\overline{G}_i}{\overline{G}} = r_i. \tag{137}$$

III. Внутренняя энергия и энтальпия идеального газа — функции температуры (§§ 4 и 9); в связи с этим упрощаются определения средней температуры (T_m) и среднего давления (P_m) смеси идеальных газов:

$\underline{V = idem}$ $\quad U_2 - U_1 = \sum_{i=1}^{n} \overline{G}_i\ \overline{C}_{\vartheta m,i}(T_m - T_i) = 0,$

$\underline{P = idem}$ $\quad I_2 - I_1 = \sum_{i=1}^{n} \overline{G}_i\, \overline{C}_{pm,i}(T_m - T_i) = 0.$

Отсюда общее расчетное выражение средней температуры смеси идеальных газов:

$$T_m = \frac{1}{\overline{C}_{zm}}\sum_{i=1}^{n} r_i\, \overline{C}_{zm,i}T_i = \frac{1}{C_{zm}}\sum_{i=1}^{n} m_i\, C_{zm,i}T_i;\ \ z = \vartheta, P, \tag{138}$$

где $C_{zm,i}\ \overline{C}_{zm,i}$ – средние теплоемкости компонента (i) в интервале температур $T_i - T_m$ при постоянном объеме $z = \vartheta$ (для схемы $V = idem$) или при постоянном давлении $z = P$ (для схемы $P = idem$);

$C_{zm}, \overline{C}_{zm}$ – соответствующие средние значения теплоемкости смеси

$$C_{zm} = \sum_{i=1}^{n} m_i\, C_{zm,i};\quad \overline{C}_{zm} = \sum_{i=1}^{n} r_i\, \overline{C}_{zm,i}. \tag{138a}$$

Сопоставление расчетных выражений (138) и (138а) свидетельствует о том, что значения температур (T_i, T_m) могут быть приняты в любой термодинамической шкале со смещенным началом $(t = T - T_0)$..

Выражения средней температуры смеси идеальных газов (138) могут быть непосредственно получены на основе следующих соображений: в схеме $V = idem$ до открытия кранов резервуары приводятся и соприкосновение и температуры компонентов выравниваются $(\sum \Delta U_i = 0)$, причем *в каждом резервуаре* процесс происходит при $V_i = idem$, а отсюда расчетное выражение средней температуры газов (138) перед смешением по схеме $V = idem$; в схеме $P = idem$, до пунктов прохождения потоков через регулирующие задвижки, трубопроводы приводятся в соприкосновение и температуры компонентов выравниваются $(\sum \Delta I_i = 0)$, причем *в каждом трубопроводе* процесс происходит при $P = idem$, а отсюда расчетное выражение средней температуры газов (138) перед смешением по схеме $P = idem$. Последующие дроссельные и диффузионные процессы при смешении не изменяют средней температуры компонентов (закон Джоуля).

Среднее давление смеси в схеме I $(V = idem)$:

$$P_m = \frac{\overline{G}\,\overline{R}T_m}{V}. \tag{139}$$

В схеме II $(P = idem)$ давление смеси в коллекторе должно быть не больше наименьшего из начальных давлений компонентов, поступающих в коллектор $\left(P_m \le P_{i,min}\right)$.

IV. Средняя температура (t_m) и среднее давление (P_m) характеризуют конечное состояние диффузного равновесия смеси как *системы в целом*. Состояние компонентов смеси в процессах перемешивания (диффузия — процесс распространения каждого компонента в полном объеме смеси) непрерывно изменяется, начиная с момента первичного выравнивания давлений компонентов $(P_i' = P_m')$ и кончая состоянием диффузного равновесия, когда давление каждого из компонентов снижается до уровня стабильного парциального давления $(P_i^* = P_\nu)$.

Закон диффузного равновесия смеси идеальных газов (закон Дальтона), характеризующий установившееся состояние газовой смеси: *«Каждый компонент газовой смеси распространен во всем объеме смеси (V) и развивает в этом объеме такое парциальное давление (P_ν), какое бы он развивал в нем при температуре смеси (T_m) без участия других компонентов».*

Уравнения состояния компонента $(P_\nu, \overline{G})$ и смеси в целом $(P_m, \overline{G})$ после достижения диффузного равновесия:

$$P_\nu V = \overline{G}_\nu \overline{R} T_m, \tag{а}$$

$$P_m V = \overline{G}\,\overline{R}\,T_m. \tag{б}$$

Отсюда

$$\frac{P_\nu}{P_m} = \frac{\overline{G}_\nu}{\overline{G}} = r_\nu. \tag{в}$$

Это значит, что парциальное давление (P_ν) компонента (ν) в равновесной смеси равно произведению молярной концентрации этого компонента (r_ν) на полное давление смеси (P_m):

$$P_\nu = r_\nu P_m. \tag{140}$$

Сумма парциальных давлений компонентов равна полному давлению смеси:

$$\sum_{\nu=1}^{n} P_\nu = \sum_{\nu=1}^{n} r_\nu P_m = P_m \sum_{\nu=1}^{n} r_\nu = P_m. \tag{141}$$

Иллюстрацией закона диффузного равновесия может служить общеизвестный факт наличия водяных паров в воздухе: парциальное давление водяного пара $(P_\nu = r_\nu P_m)$ меньше давления насыщенного водяного пара при температуре воздуха $P_\nu < P_s$ (перегретый пар) или в пределе равно давлению насыщенного пара $P_\nu = P_s$ (точка росы), но неизменно меньше полного давления воздуха (P_m).

§12. ИСТЕЧЕНИЕ ЖИДКОСТЕЙ, ПАРОВ И ГАЗОВ

Процессы истечения сплошных масс—жидкостей, паров и газов — являются процессами быстрых изменений состояния вещества; в этих условиях достигают заметной величины необратимые потери и нарушения термодинамического равновесия. Наиболее

целесообразно характеризовать реальные процессы истечения от заданного исходного состояния $(P_1, \vartheta_1$ или P_1, i_1 и т. п.) до заданного конечного противодавления P_2 путем анализа *эталонного процесса* обратимого истечения в тех же граничных условиях (теоретический процесс), а переход к реальным процессам осуществлять путем введения поправочных коэффициентов—коэффициента линейной скорости (φ) и коэффициента расхода (μ).

а. Общие соотношения

При перемещении жидкостей, паров и газов из области одного давления (P_1) в области другого давления (P_2) потенциальная работа $(w_{1,2})$ в обратимых процессах обращается на повышение кинетической энергии потока и изменение высоты его центра тяжести (§ 2):

$$\delta w = -\vartheta dP = d\left(\frac{c^2}{2g_n}\right) + \frac{g}{g_n} dz; \tag{а}$$

$$w_{1,2} = -\int_1^2 \vartheta dP = \frac{c_2^2}{2g_n} - \frac{c_1^2}{2g_n} + \frac{g}{g_n}(z_2 - z_1). \tag{б}$$

Линейная скорость обратимого истечения (C_2) и ее проекции по осям координат (c_x, c_y, c_z):

$$c_2 = \sqrt{c_1^2 + 2g_n w_{1,2} + 2g(z_1 - z_2)}, \tag{в}$$

$$c_2^2 = c_x^2 + c_y^2 + c_z^2. \tag{г}$$

В общем случае линейная скорость истечения (c_2) характеризует удельную кинетическую энергию потока жидкости как кинетическую энергию поступательного (по направлениям x, y, z) и вращательного движений потока, отнесенную к единице количества жидкости (например, 1*кг*).

Вводим понятие *весовой (массовой) скорости* потока как величины отношения секундного расхода жидкости к поперечному сечению потока (γ— удельный вес жидкости в сечении f, в котором измерены с, z и P):

$$\frac{G_{сек}}{\gamma} = u = c_x \gamma, \tag{д}$$

где c_x — теоретическая линейная скорость истечения в направлении оси x нормальной расчетному поперечному сечению потока f (расходная составляющая линейной скорости):

$$c_x = \sigma c_{2.} \tag{е}$$

Сравниваем (г) и (е):

$$c_2^2 = c_x^2 + c_y^2 + c_z^2 = \left(\frac{c_x}{\sigma}\right)^2. \qquad (ж)$$

Отсюда расчетное выражение характеристики расходной скорости (σ):

$$\sigma = \frac{1}{\sqrt{1+\left(\frac{c_y}{c_x}\right)^2+\left(\frac{c_z}{c_x}\right)^2}} \qquad (142)$$

Выходные сечения сопел обычно стабилизируются (в частности, в форме цилиндрических участков); в этом случае (в силу $c_y = 0$ и $c_z = 0$), характеристика расходной скорости имеет наибольшую величину:

$$lim\ \sigma = 1. \qquad (142а)$$

Начальная скорость (c_1) может быть рассматриваема как теоретическая скорость истечения от некоторого исходного (нулевого) состояния покоящейся жидкости $(c_0 = 0; P = P_0$ и $z_0 = z_2)$ до заданного начального состояния (P_1, z_1):

$$c_1 = \sqrt{2g_n w_{0,1} + 2g(z_0 - z_1)} = \sqrt{2g_n w_{0,1} + 2g(z_2 - z_1)}.$$

Соответственно могут быть преобразованы и обобщены исходные выражения теоретических скоростей истечения — линейной (c_2) и весовой u_2:

$$c_2 = \sqrt{c_1^2 + 2g_n w_{1,2} + 2g(z_2 - z_1)} = \sqrt{2g_n w_{0,2}} = \sqrt{2g_n(w_{0,1} + w_{1,2})}, \qquad (143)$$

$$c_x = \sigma c_2;\ \ u_2 = \frac{G_{сек}}{f} = c_x\gamma_2 = \sigma c_2 \gamma_{2.} \qquad (144)$$

Приведение процесса истечения в нулевую точку $(P_0,\ c_0 = 0)$ осуществляется по кривой основного обратимого процесса (показатель политропы *n*). Обычно параметры нулевой точки (P_0, ϑ_0, t_0) называются «параметрами адиабатически заторможенного потока», однако такое определение допустимо лишь в отношении обратимых адиабатических процессов истечения в горизонтальных каналах; на этом основании в дальнейшем применяется более общий термин «приведенные параметры» $(P_0,\ \vartheta_0,\ t_0)$.

б. Истечение несжимаемых жидкостей

Основное условие —удельный вес жидкости есть величина постоянная:

$$\gamma = \frac{1}{\vartheta} = const.$$

Потенциальная работа обратимого процесса истечения несжимаемой жидкости (табл. 3, процесс $\vartheta = idem$):

$$w_{1,2} = -\int_1^2 \vartheta dP = -\vartheta \int_1^2 dP = \vartheta(P_1 - P_2) = \frac{P_1 - P_2}{\gamma}.$$

Расчетные выражения теоретических скоростей истечения несжимаемой жидкости — линейной и весовой:

$$c_2 = \sqrt{c_1^2 + 2g_n w_{1,2} + 2g(z_2 - z_1)} = \sqrt{c_1^2 + 2g_n \frac{P_1 - P_2}{\gamma} + 2g(z_2 - z_1)} = \sqrt{2g_n \frac{P_0 - P_2}{\gamma}}, \quad (145)$$

$$\frac{P_0 - P_1}{\gamma} = \frac{C_1^2}{2g_n} + \frac{g}{g_n}(z_1 - z_2) = w_{0,2}, \quad (145а)$$

$$c_x = \sigma c_2; \;\; u_2 = \sigma\sqrt{2g_n \gamma (P_0 - P_2)}. \quad (145б)$$

При истечении несжимаемых жидкостей применяются *суживающиеся* сопла, так как весовая скорость истечения несжимаемой жидкости монотонно возрастает по мере снижения давления потока жидкости $(P_2 < P_1;\ f_2 < f_1)$.

Несжимаемыми жидкостями обычно называются капельные жидкости. Следует однако отметить, что в природе нет вполне несжимаемых жидкостей (дифференциальные соотношения второго начала термодинамики, § 9), поэтому в термодинамических соотношениях для процессов истечения несжимаемых жидкостей (145) — (145б) следует подразумевать под удельным весом (γ) среднюю величину удельного веса в расчетном интервале истечения $(P_0 - P_2)$. Такое осреднение совершенно обязательно в том случае, если уравнения истечения несжимаемых жидкостей (145)—(145б) применяются в условиях истечения сжимаемых жидкостей — паров и газов. Для малых интервалов изменения давления $(\lim \Delta P = 0)$ осреднение не представляет затруднений, так как все средние (арифметическое, логарифмическое, геометрическое и т. п.) в подобных случаях практически тождественны.

в. Истечение сжимаемых жидкостей

В реальных процессах истечения неизбежны необратимые потери $(\delta q^{**} > 0)$, а сами реальные процессы истечения сжимаемых жидкостей в большинстве случаев протекают как внешнеадиабатические $(\delta q^{*} = 0)$. В связи с этим обратимые процессы, конфигуративные реальным (т. е. имеющие то же графическое изображение в координатах $P - \vartheta$, $i - s$ и т. п., § 2) должны рассматриваться как политропические (показатель процесса $\delta w/\delta l = n$).

В общем случае эталонного обратимого *политропического* процесса истечения сжимаемых жидкостей выражение потенциальной работы от приведенного исходного состояния $(P_0,\ \vartheta_0)$ до заданного конечного давления (P_2) и изменение удельного веса жидкости характеризуются следующими соотношениями (§ 5):

$$w_{0,2} = w_{0,1} + w_{1,2} = \frac{\overline{n}}{\overline{n}-1} P_0 \vartheta_0 \left[1 - \left(\frac{P_2}{P_0}\right)^{\frac{m-1}{m}}\right], \tag{а}$$

$$\gamma_2 = \frac{1}{\vartheta_2} = \left(\frac{P_2}{P_0}\right)^{\frac{1}{m}} \frac{1}{\vartheta_0}. \tag{б}$$

Соответственно формулируются основные уравнения линейной скорости (c_2), весовой скорости (u_2) и теоретического расхода $(G_{сек})$ в условиях обратимого политропического процесса истечения:

$$c_2 = \sqrt{2g_n w_{0,2}} = \sqrt{2g_n \frac{\overline{n}}{\overline{n}-1} P_0 \vartheta_0 \left[1 - \left(\frac{P_2}{P_0}\right)^{\frac{m-1}{m}}\right]}, \tag{146}$$

$$w_{0,1} = \frac{c_1^2}{2g_n} + \frac{g}{g_n}(z_1 - z_2), \tag{146а}$$

$$u_2 = \frac{G_{\text{сек}}}{f} = \sigma c_2 \gamma_2 = \sigma \sqrt{2g_n \frac{\overline{n}}{\overline{n}-1} \cdot \frac{P_0}{\vartheta_0} \left[1 - \left(\frac{P_2}{P_0}\right)^{\frac{m-1}{m}}\right] \left(\frac{P_2}{P_0}\right)^{\frac{2}{m}}} = \lambda \sqrt{2g_n \frac{P_0}{\vartheta_0}}, \tag{147}$$

$$\lambda = \sigma \sqrt{\frac{\overline{n}}{\overline{n}-1} \left[1 - \left(\frac{P_2}{P_0}\right)^{\frac{m-1}{m}}\right] \left(\frac{P_2}{P_0}\right)^{\frac{2}{m}}}. \tag{147а}$$

Если в качестве эталонного процесса выбран адиабатический ($\overline{n} = \overline{k}; m = \chi$; $Aw_{1,2} = i_1 - i_2 = h_t$; §5), то величина теоретической линейной скорости может быть определена также с помощью диаграммы $i - s$ (рис. 26):

$$c_2 = \sqrt{2g_n w_{0,2}} = \sqrt{2g_n(w_{1,2} + w_{0,1})} = \sqrt{\frac{2g_n}{A}(h_t + \Delta h_t)}, \tag{148}$$

$$\frac{\Delta h_t}{A} = w_{0,1} = \frac{c_1^2}{2g_n} + \frac{g}{g_n}(z_1 - z_2). \tag{148а}$$

Исследования выражения весовой скорости политропического истечения сжимаемых жидкостей (147) приводят к выводу, что весовая скорость обращается в нуль дважды — при соотношениях $P_2/P_0 = 1$ и $P_2/P_0 = 0$. Дело в том, что весовая скорость равна произведению линейной скорости и удельного веса $(u = c_x\gamma)$, причем в начальный момент истечения $(P_2/P_0 = 1)$ обращается в нуль первый множитель $(c_x = 0)$, а при истечении в вакуум $(P_2/P_0) = 0$ обращается в нуль второй множитель $(\gamma = 0)$. Между этими граничными нулевыми значениями весовая скорость истечения сжимаемых жидкостей достигает наибольшего значения при критическом значении противодавления $P_{кр} = \beta P_0$; $u_{кр} = u_{max}$ (рис. 27).

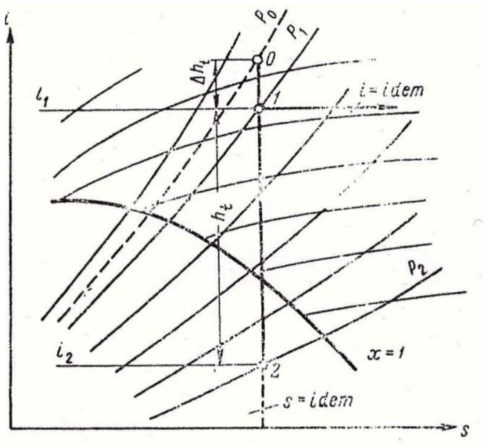


Рис. 26. Адиабатический перепад при истечении (диаграмма $i - s$).

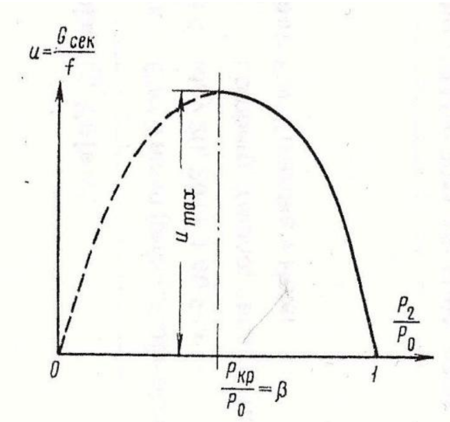


Рис. 27. Зависимость теоретической весовой (массовой) скорости истечения сжимаемых жидкостей от соотношения давлений потока до и после расширения.

Полный расход в единицу времени $(G_{сек})$ в силу неразрывности потока, имеет одну и ту же величину во всех сечениях вдоль оси потока; следовательно, наибольшая весовая скорость $(u_{кр} = u_{max})$ всегда устанавливается в самом узком сечении сопла (горловина сопла $f_{кр} = f_{min}$).

Процессы истечения в суживающихся соплах , а также процессы прохождения потока через отверстия в тонких стенках, имеют следующие особенности $(P_0 = idem)$: от начала истечения и до момента достижения критического режима давление потока в выходном сечении равно наружному $(P_2 = P_{нар})$, но после достижения критического режима $(P_2 = P_{кр} = \beta P_0)$ никакое дальнейшее снижение относительной величины наружного давления $(P_{нар}/P_0 < \beta)$ уже не изменяет ни относительной величины давления в выходном

сечении $(P_2/P_0=\beta)$, ни весовой скорости истечения $(u_2=u_{кр})$; кривая истечения на этом заканчивается (сплошная линия на рис. 27); вершина кривой истечения $(u=u_{кр};\ P_2/P_0=\beta)$ является *точкой прекращения* кривой истечения в суживающихся соплах и отверстиях в тонких стенках.

Для обеспечения расширения за пределы критического режима необходимо дополнить суживающееся сопло расширяющейся частью, в соответствии с уменьшением весовой скорости в области закритического режима $(u<u_{кр};\ \beta P_0>P_2\geq P_{нар})$; *состояния достижимые лишь в расширяющейся части сопел, на диаграмме истечения* (рис.27) *изображены пунктиром.* Если начальная линейная скорость ниже критической $(c_1<c_{кр})$, а конечная больше критической $(c_2>c_{кр})$, то сопло должно быть сначала суживающимся, а затем — расширяющимся (сопло Лаваля).

Характеристики режимов истечения приведены в табл. 4.

Таблица 4

Режимы истечения сжимаемых жидкостей

Определяющий признак	$P_{нар}>\beta P_0$	$P_{нар}=\beta P_0$	$P_{нар}<\beta P_0$
Режим истечения	Докритический	Критический	Закритический
Давление в наименьшем сечении сопла	$P_2=P_{нар}>\beta P_0$	$P_2=P_{нар}=\beta P_0$	$P_2=\beta P_0>P_{нар}$
Теоретическая весовая скорость в наименьшем сечении сопла (147)	$u=\lambda\sqrt{2g_n\frac{P_0}{\vartheta_0}}$	$u=u_{кр}=\lambda_{кр}\sqrt{2g_n\frac{P_0}{\vartheta_0}}$	$u=u_{кр}=\lambda_{кр}\sqrt{2g_n\frac{P_0}{\vartheta_0}}$

Если показатель политропы эталонного обратимого процесса истечения —величина постоянная $(n=\overline{n}=m)$, то выражение весовой скорости (147) может быть приведено к виду:

$$u_2=\sigma\sqrt{2g_n\frac{n}{n-1}\cdot\frac{P_0}{\vartheta_0}\Psi}, \tag{а}$$

$$\Psi=\left[1-\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{n-1}{n}}\right]\left(\frac{P_2}{P_0}\right)^{\frac{2}{n}}=(1-\tau)\tau^{\frac{2}{n-1}};\ \ \tau=\left(\frac{P_2}{P_0}\right)^{\frac{n-1}{n}}. \tag{б}$$

Условие достижения наибольшей весовой скорости при данных значениях начальных параметров (P_0,ϑ_0):

$$\Psi=(1-\tau)\tau^{\frac{2}{n-1}}=\tau^{\frac{2}{n-1}}-\tau^{\frac{2}{n-1}+1}=maximum, \tag{в}$$

$$\frac{d\Psi}{d\tau}=\frac{2}{n-1}\tau^{\frac{2}{n-1}}-\left(\frac{2}{n-1}+1\right)\tau^{\frac{2}{n-1}}=0 \tag{г}$$

Отсюда, после сокращения общего множителя $\tau^{\frac{2}{n-1}}$, находим критическое значение характеристики политропического расширения сжимаемых жидкостей при истечении $(\tau_{\text{кр}})$ и далее — критическое соотношение давлений (β) и критическое значение характеристики расхода $(\lambda_{\text{кр}})$:

$$\tau_{\text{кр}} = \frac{(P\vartheta)_{\text{кр}}}{(P\vartheta)_0} = \frac{2}{n+1}, \tag{149}$$

$$\beta = \frac{P_{\text{кр}}}{P_0} = \tau_{\text{кр}}^{\frac{n}{n-1}} = \left(\frac{2}{n+1}\right)^{\frac{n}{n-1}}, \tag{149а}$$

$$\lambda_{\text{кр}} = \sqrt{\frac{n}{n-1}\left(1-\tau_{\text{кр}}\right)\tau_{\text{кр}}^{\frac{2}{n-1}}} = \frac{\beta}{2}\sqrt{n(n+1)}\,. \tag{149б}$$

В критическом сечении (горловина сопла $f = f_{\text{кр}}$) поток из суживающегося становится расширяющимся, в связи с чем горловина сопла приобретает свойства стабилизированного сечения $(\sigma_{\text{кр}} = 1)$.

Критические скорости истечения — линейная и весовая:

$$c_{\text{кр}} = \sqrt{2g_n\frac{n}{n-1}\cdot P_0\vartheta_0\left(1-\tau_{\text{кр}}\right)} = \sqrt{2g_n\frac{n}{n+1}P_0\vartheta_0} = \sqrt{g_n nP\vartheta}, \tag{150}$$

$$u_{\text{кр}} = \sqrt{g_n n\frac{P}{\vartheta}} = \lambda_{\text{кр}}\sqrt{2g_n\frac{P_0}{\vartheta_0}}, \tag{150а}$$

где P, ϑ — параметры состояния потока в критическом сечении

$$P\vartheta = (P\vartheta)_{\text{кр}} = \tau_{\text{кр}}(P\vartheta)_0 = \frac{2}{n+1}(P\vartheta)_0. \tag{150б}$$

Критическая линейная скорость обратимого адиабатического истечения $(s = idem;\ n = k)$ есть *скорость звука* $(c_1 = a^*)$ и, соответственно, закритический режим $(P_2 < \beta P_0)$ в условиях обратимого адиабатического истечения сжимаемых жидкостей называется *сверхзвуковым* режимом:

$$a^* = \left(c_{\text{кр}}\right)_s = \sqrt{\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_s} = \sqrt{g_n kP\vartheta} = \sqrt{\frac{2g_n}{A}(h_t + \Delta h_t)_{\text{кр}}}. \tag{151}$$

Идеальные газы $(P\vartheta = RT)$:

$$a^* = \sqrt{g_n kRT}. \tag{151а}$$

Несжимаемые жидкости $(k = \infty)$

$$a^* = \infty. \tag{151б}$$

В условиях истечения насыщенных паров весьма малых давлений и паросодержаний $(lim\ x = 0)$ показатель адиабаты и скорость звука снижаются до весьма малых величин (Н. И. Белоконь. «Термодинамика». Госэнергоиздат, 1954).

Значения характеристик критического истечения сжимаемых жидкостей (пары, газы) приведены в табл. 5.

Таблица 5

Характеристики критического истечения сжимаемых жидкостей

Показатель политропы	1,0	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5	$\frac{5}{3} = 1,66$
Соотношение давлений $\beta = \frac{P_{кр}}{P_0} = \left(\frac{2}{n+1}\right)^{\frac{n}{n-1}}$	0,60653	0,5847	0,5645	0,5457	0,5283	0,5120	0,4871
Характеристика расхода $\lambda_{кр} = \frac{\beta}{2}\sqrt{n(n+1)}$	0,42888	0,4443	0,4586	0,4718	0,4842	0,4957	0,5135

Переход от выражений теоретических скоростей (c_2, u_2) к выражениям скоростей в реальных процессах истечения (c, u) осуществляется путем введения в расчеты опытных коэффициентов скорости (φ) и расхода (μ):

$$c = \varphi c_2;\ \ u = \mu u_2 \tag{152}$$

Вопрос *о выборе эталонного обратимого процесса истечения* сжимаемых жидкостей может быть вполне объективно разрешен на основе исследования реального процесса истечения.

Исходное уравнение распределения потенциальной работы (21а):

$$d\left(\frac{c^2}{2g_n}\right) + \frac{g}{g_n}dz = \delta w - \delta w^{**} = (1 - \varsigma_w)\delta w, \tag{а}$$

где $\varsigma_w -$ коэффициент необратимых потерь

$$1 - \varsigma_w = \varphi^2. \tag{б}$$

Область критического сечения сопла $(\sigma = 1;\ dz = 0)$:

$$d\left(\frac{c^2}{2g_n}\right) = \frac{cdc}{g_n} = (1 - \varsigma_w)\delta w = -\varphi^2 \vartheta dP, \tag{в}$$

$$u = \gamma c = \frac{c}{\vartheta}. \tag{г}$$

Критический режим $(u\ =\ maximum)$:

$$du = \frac{dc}{\vartheta} - \frac{c}{\vartheta^2}d\vartheta = 0;\ \ dc = \frac{c}{\vartheta}d\vartheta. \tag{д}$$

Сравниваем (в), (г), (д):

$$\frac{c^2}{g_n} = -\varphi^2 \vartheta^2 \frac{dP}{d\vartheta} = \varphi^2 \frac{dp}{d\gamma} = -\varphi^2 \frac{\vartheta dP}{P d\vartheta} P\vartheta. \quad \text{(е)}$$

Показатель политропы в момент достижения критического значения весовой скорости:

$$n = -\frac{\vartheta dP}{P d\vartheta}, \quad \text{(ж)}$$

$$\frac{c^2}{g_n} = \varphi^2 n P\vartheta = \varphi^2 \frac{dP}{d\gamma}. \quad \text{(з)}$$

Отсюда расчетные выражения критических линейных скоростей реального $(c^*_{\text{кр}})$ и обратимого $(c_{\text{кр}})$ процессов истечения сжимаемых жидкостей ($P,\ \vartheta -$ термодинамические параметры потока в критическом сечении):

$$c^*_{\text{кр}} = \varphi\sqrt{g_n n P\vartheta}, \quad (153)$$

$$c_{\text{кр}} = \frac{c^*_{\text{кр}}}{\varphi} = \sqrt{g_n n P\vartheta} = \sqrt{g_n \frac{dP}{d\gamma}} = \sqrt{\frac{dP}{d\rho}} \quad (153а)$$

Точно такой же результат был получен для теоретической линейной скорости политропического истечения (150). Это значит, что в качестве простейшего эталонного обратимого процесса истечения должен выбираться *обратимый политропический процесс* с постоянным показателем, равным истинному показателю политропы реального процесса истечения в *момент достижения критической скорости* (n). Практически это значит, что *постоянный показатель* эталонного обратимого политропического процесса истечения должен быть равен показателю реального внешнеадиабатического процесса в *критическом сечении потока* $(n = k^*$, *§ 5.* Этот вывод следует также из термодинамического определения эталонных процессов как обратимых процессов, конфигуративных реальным (основная формула перехода от классической термодинамики внешних балансов к термодинамике балансов рабочего тела — термостатике).

§ 13. ПРИМЕРЫ

Пример 1. Перевести определения нормального физического состояния $(p = 1Atm = 760\text{мм рт. ст. и } 0°\text{C})$ в единицы систем СИ и *кг-кГ-м-сек.*

Указание. Давление *1кГ/м²* *есть* давление 1 мм вод. ст. $(\gamma = \rho_{si} = 1000\text{кг/м}^3)$ при нормальном ускорении g_s =9,80665 м/сек^2; относительная плотность ртути (сравнительно с водой) равна $d_n = 13{,}595$; давление 1 *мм* ртути= $13{,}595\ \text{кГ/м}^2 =$ $= 133{,}22\text{н/м}^2$; 1 *бар* $=\ 10^5\ \text{н/м}^2$.

Решение. $t = 0°\text{C}$; $T = T_0 + t = 273{,}15°K$. *Система* СИ: $P =$ 133,322 X 760= =101 325 н/м^2 (= 1,01325 *бар*). *Система кг-кГ-м-сек:* $P = 13{,}595\text{X}760 = 10332\ \text{кГ/м}^2$ $(= 1{,}0332\text{кГ/см}^2)$.

Пример 2. Найти переводный коэффициент количества метана $(\mu_{CH4} = 16{,}042)$ как идеального газа из килограммов в кубические метры в нормальных физических условиях (*н/м*³).

Решение. Переводный коэффициент 1 *кг* в *н/м*³ есть удельный объем в нормальных физических условиях:

$$\vartheta_{0,760} = \frac{\overline{\vartheta}_{0,760}}{\mu} = \frac{22{,}414}{16{,}042} = 1{,}3972\ \text{нм}^3/\text{кг}$$

В случае реального газа переводный коэффициент определяется с учетом отклонения газа от идеального состояния:

$$\vartheta_{0,760} = \left(\frac{RT}{P}\right)_{0,760} - \Delta\vartheta_{0,760};\ \ R = \frac{\overline{R}}{\mu}.$$

Для метана (CH_4) и, практически, для всех природных газов может быть принято следующее значение «остаточного объема» $(\Delta\vartheta)$ в нормальных физических условиях:

$$\Delta\vartheta_{0,760} = 0{,}0036\text{м}^3/\text{кг}.$$

Пример 3. Определить удельный объем кислорода, как идеального газа, в следующих физических условиях: температура газа $t = 20°\text{C}$ манометрическое (избыточное) давление газа в баллоне 50 *кГ/см^2*= 49,033 *бар*; абсолютное давление воздуха в помещении P_0 =745 *мм рт. ст.*

Решение. $T = T_0 + t = 273{,}15 + 20 = 293{,}15°K$

Система СИ: $P = P_{\text{ман}} + P_0 = 49{,}033 \times 10^5 + 133{,}322 \times 745 = 50{,}026 \times 10^5\text{н/м}^2$

Система кг-кГ-м-сек; $P = P_{\text{ман}} + P_0 = 50 \times 10^4 + 13{,}595 \times 745 = 51{,}013 \times 10^4\text{кГ/м}^2$

Молярный объем кислорода в рассматриваемых условиях (P, T):

$$\overline{\vartheta} = \frac{\overline{R}T}{P} = \frac{8314\times 293{,}15}{50{,}026\times 10^5} = \frac{847{,}8\times 293{,}15}{51{,}013\times 10^4} = 0{,}4872\text{м}^3/\text{кмоль}.$$

Удельный объем кислорода в тех же условиях (P, T):

$$\vartheta = \frac{\overline{\vartheta}}{\mu} = \frac{0{,}4872}{32} = 0{,}0152\text{м}^3/\text{кг}.$$

Пример 4. Определить количество (G) кислорода, как идеального газа, в баллоне $V = 50$ *л*; физические условия приняты по данным примера 3.

Указание. $1\text{ л} = 1{,}000028 \times 10^{-3}\text{м}^3$.

Решение.

$$G = \gamma V = \frac{V}{\vartheta} = \frac{\mu}{\overline{\vartheta}}V = \frac{32}{0{,}4872}50 \times 1{,}000028 \times 10^{-3} = 3{,}284\text{кг}.$$

Пример 5. Определить тепловыделение за час при реостатном торможении двигателя, эффективная мощность которого равна 10 *л. с.*=7,355 *квт.*

Указание. Термический эквивалент укрупненных единиц работы—в системе *кг-кГ-м-сек* составляет *А* =859,85 *ккал/квт · ч* = 632,4 *ккал/л. с. ч.* (§ 4).

Решение. Система СИ: $Q = 3600 \times 7{,}355 \times 10^3 = 26{,}478 \times 10^6$ *дж/ч.*

Система кг-кГ-м-сек: Q=632,4X10=6324 *ккал/ч.*

Пример 6. Определить значения показателя адиабаты (k) кислорода, как идеального газа, а также значения теплоемкостей при постоянном давлении (C_p) и при постоянном объеме (C_ϑ) по известному значению молярной теплоемкости при постоянном давлении $\overline{C}_p$=6,992 *ккал/кмоль·град С* $(t = 0°\text{C},\ \text{приложение}\ II)$.

Решение. Система СИ:

$$\overline{C}_p = 4{,}1868 \times 10^3 \times 6{,}992 = 29{,}274 \times 10^3 \text{ } \textit{дж/кмоль·град}.$$

$$\overline{C}_\vartheta = \overline{C}_p - A\overline{R} = 29{,}274 \times 10^3 - 8{,}314 \times 10^3 = 20{,}960 \times 10^3 \text{ } \textit{дж/кмоль·град.}$$

$$C_p = \frac{\overline{C}_p}{\mu} = 0{,}9148 \times 10^3 \text{ } \textit{дж/кг· град;}$$
$$C_\vartheta = \frac{\overline{C}_\vartheta}{\mu} = 0{,}6550 \times 10^3 \text{ } \textit{дж/кг · град.}$$

Система кг-кГ-м-сек:

$$\overline{C}_\vartheta = \overline{C}_p - A\overline{R} = 6{,}992 - 1{,}986 = 5{,}006 \text{ } \textit{ккал/кмоль · град } \text{С;}$$

$$C_p = \frac{\overline{C}_p}{\mu} = \frac{6{,}992}{32} 0{,}2185 \text{ } \textit{ккал/кг· град } \text{С.}$$

$$C_\vartheta = \frac{\overline{C}_\vartheta}{\mu} = 0{,}1564 \text{ } \textit{ккал/кг· град } \text{С.}$$

Показатель адиабаты (k) —величина безразмерная, имеющая одинаковые значения во всех системах единиц:

$$k = \frac{C_p}{C_\vartheta} = \frac{\overline{C}_p}{\overline{C}_\vartheta} = \frac{6{,}992}{5{,}006} = \frac{29{,}274 \times 10^3}{20{,}960 \times 10^3} = 1{,}397.$$

Примечание. В системах единиц, включающих единицу количества тепла (*кг-кГ-м-сек-ккал-* ° К или *lb-lbf-ft-sec*-BTU-°K и т.п.) численные значения теплоемкостей эквивалентны безразмерным величинам. Дело в том, что единица количества тепла в принципе определяется как количество тепла, необходимое для нагревания единицы количества воды (*кг, lb)* на один градус температуры (*град С, град F),* причем во всех таких системах теплоемкость воды принимается численно равной единице (в связи с этим различаются килокалории 15°С, 20°С и т. п.).

Пример 7. Определить значение молярной теплоемкости при постоянном давлении $(\overline{C}_p)$ метана, как идеального газа $(\mu_{CH_4} = 16{,}042)$ по данному значению показателя адиабаты *k*=1,315.

Решение.

$$k = \frac{C_P}{C_\vartheta} = \frac{\overline{C}_P}{\overline{C}_\vartheta} = \frac{\overline{C}_p}{\overline{C}_P - A\overline{R}}; \quad \overline{C}_p = \frac{k}{k-1} A\overline{R}.$$

Система СИ: $\overline{C}_p = \frac{1{,}315}{1{,}315-1} 8314 = 34{,}71 \times 10^3$ *дж/кмоль· град* С

Система кг-кГ-м-сек: $\overline{C}_p = \frac{1,315}{1.315-1}1986 = 8,291$ *ккал/моль·град* С.

Последующие определения теплоемкостей $\left(\overline{C}_\vartheta,\ C_p, C_\vartheta\right)$ осуществляются так же, как и в примере 6 ($\overline{C}_\vartheta = \overline{C}_p - A\overline{R};\ C_z = \overline{C}_z/\mu$).

Пример 8. Определить удельную потенциальную работу изотермического расширения природного газа ($\mu = 20$), как газа идеального, от начального состояния $t_1 = 30°\text{C}$, $p_1 = 54\text{кГ/см}^2 = 52{,}96$ *бар* до $P_2 = 30$ *кГ/см*^{2} =29,42 *бар* (движение газа по трубопроводу) .

Решение. $w_{1,2} = P_1\vartheta_1 \ln\frac{P_1}{P_2} = RT_1 \ln\frac{P_1}{P_2} = \frac{\overline{R}}{\mu}T\ln\frac{P_1}{P_2};$

$$T = T_0 + t = 273{,}15 + 30 = 303{,}15°K;$$

$$\ln\frac{P_1}{P_2} = \frac{54}{30} = \ln\frac{52{,}96}{29{,}42} = \ln 1{,}8 = 2{,}3026 \lg 1{,}8 = 2{,}3026 \times 0{,}25527 = 0{,}5878;$$

$$T\ln\frac{P_1}{P_2} = 303{,}15 \times 0{,}5878 = 178{,}19°K.$$

Система СИ: $w_{1,2} = \frac{\overline{R}}{\mu}T\ln\frac{P_1}{P_2} = \frac{8314}{20}178{,}19 = 74{,}07 \times 10^3$ *нм/кг.*

Система кг-кГ-м-сек: $w_{1,2} = \frac{\overline{R}}{\mu}T\ln\frac{P_1}{P_2} = \frac{847{,}8}{20}178{,}19 = 7533$ *кГ·м/кг.*

Пример 9. Определить удельные необратимые потери (внутренний теплообмен $q_{1,2}^{**}$) в условиях примера 8, если процесс движения газа по трубопроводу происходит без внешнего теплообмена $\left(q_{1,2}^{*} = 0\right)$.

Указание. Исходить из первого начала термодинамики по балансу рабочего тела (первое начало термостатики):

$$\delta q = \delta q^* + \delta q^{**} = di + A\delta w.$$

Решение. Процесс изотермический и, следовательно, в силу тождественности процессов идеальных газов $t = idem$ и $i = idem$ (§ 5), должно быть принято $di = 0$; вместе с $\delta q^* = 0$ это приводит к выводу, что вся потенциальная работа превратилась в тепло внутреннего теплообмена (трение):

$$\delta q^{**} = A\delta w;\ \ q_{1,2}^{**} = Aw_{1,2} = 74{,}07 \times 10^3 \text{ дж/кг} = 17{,}69 \text{ ккал/кг}$$

Это значит также, что внешняя работа на рассматриваемом участке 1 — 2 равна нулю, что подтверждается выражением первого начала термодинамики по внешнему балансу ($\delta q^* = di + A\delta w^*;\ \ \delta q^* = A\delta w^* = 0$), однако внешний баланс никогда не дает возможности определить величину внутреннего теплообмена $\left(q_{1,2}^{**} > 0\right)$.

Пример 10. При движении по трубопроводу природного газа ($\mu = 20$; $\overline{C}_{pm} = 7{,}0$ *ккал/кмоль·град* С =29308 *дж/кмоль·град)* его параметры изменяются от $t_1 = 50°C$; p_1 =54 *кГ/см*^{2} $= 52{,}96$ *бар* до $t_2 = 20°C$, $p_2 = 30$ *кГ/см*^{2} = 29,42 *бар.* Считая газ идеальным и принимая во внимание, что внешняя работа на участке равна нулю ($\delta w^* = 0$), определить удельную величину внешнего $\left(q_{1,2}^*\right)$ и внутреннего $\left(q_{1,2}^{**}\right)$ теплообмена.

Указание. Сопоставляем выражения первого начала термодинамики по внешнему балансу и по балансу рабочего тела

$$\delta q^* = di + A\delta w^*. \quad \delta q^* + \delta q^{**} = di + A\delta w.$$

Отсюда, учитывая основное условие ($\delta w^* = 0$), получим (идеальный газ)

$$\delta q^* = di = C_p dt; \;\; \delta q^{**} = A\delta w.$$

Это значит, что во всех случаях, когда внешняя работа потока равна нулю, внешний теплообмен равен изменению энтальпии, а потенциальная работа полностью превращается в тепло внутреннего теплообмена:

$$q_{1,2}^* = i_1 - i_2 = C_{pm}(t_2 - t_1) = \frac{\overline{C}_{pm}}{\mu}(t_2 - t_1).$$

Решение. Система СИ:

$$q_{1,2}^* = i_2 - i_1 = \frac{29308}{20}(50 - 20) = 43{,}96 \times 10^3 \text{ дж/ кг.}$$

Система кг-кГ-м-сек:

$$q_{1,2}^* = i_2 - i_1 = \frac{7{,}0}{20}(50 - 20) = 10{,}5 \text{ ккал/ кг}$$

Потенциальная работа, как эффект процесса, не может быть вычислена лишь по граничным характеристикам процесса $(P_1, t_1 \text{ и } P_2, t_2)$; здесь следует использовать то обстоятельство, что абсолютная температура газа изменяется незначительно:

$$w_{1,2} = (P\vartheta)_m \ln\frac{P_1}{P_2} = RT_m \ln\frac{P_1}{P_2};$$

$$\ln\frac{P_1}{P_2} = \ln\frac{54}{30} = \ln 1{,}8 = 2{,}3026 \lg 1{,}8 = 0{,}5878;$$

$$T_m = \sqrt{T_1 T_2} = \sqrt{323{,}15 \times 293{,}15} = 307{,}5°K;$$

$$T_m \ln\frac{P_1}{P_2} = 307{,}5 \times 0{,}5878 = 180{,}75°K$$

Система СИ: $q_{1,2}^{**} = Aw_{1,2} = \frac{8314}{20}180{,}75 = 75{,}14 \times 10^3$ *дж/кг*

Система кг-кГ-м-сек: $q_{1,2}^{**} = Aw_{1,2} = \frac{1{,}986}{20}180{,}75 = 17{,}95$ *ккал/кг.*

.

Сопоставление решений примеров 9 и 10 приводит к выводу, что влияние внешнего теплообмена $q_{1,2}^{*}$ на величину необратимых потерь потока газа в трубопроводе $(q_{1,2}^{*} -$ трение) следует считать незначительным.

Пример 11. В компрессоре сжимается сухой воздух $(\mu = 28{,}96)$ от начального состояния $P_1 = 1{,}0 \text{кГ/см}^2 = 0{,}980665 \times 10^5 \text{н/м}^2$ и $t_1 = 15°\text{C} = 288{,}15°K$ до $P_2 = 4{,}0\ \text{кГ/см}^2 = 3{,}92266 \times 10^5\ \text{н/м}^2$ и $t_2 = 184{,}3°\text{C} = 457{,}45°K$; воздух считать идеальным газом $\overline{C}_{pm} = 6{,}990$ *ккал/кмоль·град* С. (приложение II) $= 29{,}27 \times 10^3$ *дж/кмоль·град* С.

Исходя из предпосылки, что показатель политропы — величина постоянная, определить удельную потенциальную $(w_{1,2})$ работу сжатия, изменение энтальпии воздуха и полный теплообмен по балансу рабочего тела $\left(q_{1,2} = q_{1,2}^{*} + q_{1,2}^{**}\right)$.

Указание. Исходить из выражения первого начала термодинамики для потока идеального газа и расчетных соотношений на политропе с постоянным показателем $(\overline{n} = m = n)$.

$$q_{1,2} = q_{1,2}^{*} + q_{1,2}^{**} = i_2 - i_1 + Aw_{1,2} + C_{pm}(t_2 - t_1) + Aw_{1,2};$$

$$\tau_{1,2} = \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{n-1}{n}};$$

$$Aw_{1,2} = \frac{n}{n-1}AP_1\vartheta_1\left(1 - \tau_{1,2}\right) = \frac{n}{n-1}AR(T_1 - T_2) = \frac{n}{n-1}\cdot\frac{A\overline{R}}{\mu}(t_1 - t_2).$$

Решение. $\frac{T_2}{T_1} = \frac{457{,}45}{288{,}15} = 1{,}5875$; $\frac{P_2}{P_1} = 4{,}0$;

$$\frac{n-1}{n} = \frac{\lg\frac{T_2}{T_1}}{\lg\frac{P_2}{P_1}} = \frac{1{,}5875}{4} = \frac{0{,}200737}{0{,}602060} \approx \frac{1}{3{,}0};\quad n = 1{,}5.$$

Система СИ:

$$Aw_{1,2} = \frac{n}{n-1}\cdot\frac{A\overline{R}}{\mu}(t_1 - t_2) = 3{,}0\,\frac{8314}{28{,}96}(15{,}0 - 184{,}3) = -145{,}81 \times 10^3 \text{ нм/кг;}$$

$$i_2 - i_1 = \frac{\overline{C}_{pm}}{\mu}(t_2 - t_1) = \frac{29{,}27\times 10^3}{28{,}96}(184{,}3 - 15{,}0) = 171{,}11 \times 10^3 \text{ дж/кг;}$$

$$q_{1,2} = i_2 - i_1 + Aw_{1,2} = (171{,}11 - 145{,}81)10^3 = 25{,}30 \times 10^3 \text{ дж/кг.}$$

Система кг-кГ-м-сек:

$$Aw_{1,2} = \frac{n}{n-1} \cdot \frac{A\overline{R}}{\mu}(t_1 - t_2) = 3,0 \times \frac{1,986}{28,96}(15,0 - 184,3) = -34,83 \text{ ккал/кг;}$$

$$i_2 - i_1 = \frac{\overline{C}_{pm}}{\mu}(t_2 - t_1) = \frac{6,990}{28,96}(184,3 - 15,0) = 40,86 \text{ ккал/кг;}$$

$$q_{1,2} = i_2 - i_1 + Aw_{1,2} = 40,86 - 34,83 = 6,03 \text{ ккал/кг}$$

Контроль по уравнению теплообмена на политропе (§ 5):

$$\overline{k} = \frac{\overline{C}_{pm}}{\overline{C}_{pm} - A\overline{R}} = \frac{6,990}{6,990 - 1,986} = 1,397;$$

$$q_{1,2} = q_{1,2}^{*} + q_{1,2}^{**} = \frac{\overline{k}-n}{\overline{k}-1} \cdot \frac{Aw_{1,2}}{n} = \frac{1,397-1,5}{1,397-1} \cdot \frac{34,83}{1,5} = 6.03 \text{ ккал/кг}$$

Пример 12. По данным примера 11 определить эффективную работу повышения давления потока воздуха $\left(w_{1,2}^{*}\right)$ и относительные потери эффективного процесса сравнительно с конфигуративным обратимым процессом (ς_w) при условии, что внешний теплообмен составляет $q_{1,2}^{*} = -2,0$ *ккал/кг*$= -8,37 \times 10^3$*дж/кг* (отъем тепла).

Система СИ: $q_{1,2}^{**} = q_{1,2} - q_{1,2}^{*} = (25,30 + 8,37)10^3 = 33,67 \times 10^3$ *дж/кг*;

$$Aw_{1,2}^{*} = Aw_{1,2} - q_{1,2}^{**} = -(145,81 + 33,67) = -179,48 \quad \text{дж/кг.}$$

Система кг-кГ-м-сек: $q_{1,2}^{**} = q_{1,2} - q_{1,2}^{*} = 6,03 + 2,0 = 8,03$ *ккал/кг*

$Aw_{1,2}^{*} = Aw_{1,2} - q_{1,2}^{**} = -34,83 - 8,03 = -41,86$ *ккал/кг*

Относительная величина необратимых потерь:

$$\varsigma_w = \frac{\left|q_{1,2}^{**}\right|}{\left|Aw_{1,2}\right|} = \frac{8,03}{34,83} = 0,230.$$

Контроль (по уравнению теплообмена на политропе сжатия — (§ 5):

$$\frac{w_{1,2}^{*}}{w_{1,2}} = \frac{q_{1,2}^{*}}{Aw_{1,2}} + \frac{\overline{k}}{\overline{k}-1} \cdot \frac{n-1}{n} = \frac{2,0}{34,83} + \frac{1,397}{0,397} \cdot \frac{0,5}{1,5} = 1,230.$$

Пример 13. На участке (1 — 2) индикаторной диаграммы поршневой машины (замкнутое пространство) измерены следующие площади, соответствующие термодинамической $\left(L_{1,2}\right)$ и потенциальной $\left(W_{1,2}\right)$ работам: $f_L = 1000 \text{ мм}^2$; $f_w = 1200\text{мм}^2$.

Масштабы диаграммы: по оси абсцисс 1*мм* $= 0{,}1 \times 10^{-3}$, *м*^{3}; по оси ординат 1*мм*=1*кГ/см*^{2} $= 0{,}980665 \times 10^{-5}$ *н/м*^{2}.

Рабочее тело — идеальный газ; первый средний показатель адиабаты $\overline{k} = 1{,}35.$

Найти показатель политропы и абсолютные величины работ — термодинамической $(L_{1,2})$ и потенциальной $(W_{1,2})$, а также полный теплообмен $(Q_{1,2} = Q_{1,2}^{*} + Q_{1,2}^{**})$.

Решение. Показатель политропы — величина положительная ($L_{1,2}$ и $W_{1,2}$ имеют одинаковый знак, процесс в I или III четверти координат $P - V$):

$$n = \frac{W_{1,2}}{L_{1,2}} = \frac{f_w}{f_L} = \frac{1200}{1000} = 1{,}200.$$

Относительная величина теплообмена

$$\beta_L = \frac{Q_{1,2}}{AL_{1,2}} = \frac{\overline{k} - n}{\overline{k} - 1} = \frac{1{,}35 - 1{,}20}{1{,}35 - 1{,}0} = 0{,}4286.$$

Система СИ:

масштаб площадей диаграммы: 1*мм*^{2} $= 0{,}980665 \times 10^{-5} \times 0{,}1 \times 10^{-3} = 9{,}80665$ *нм;*

работа $|L_{1,2}| = 9{,}80665 \times 1000 = 9806{,}65\text{нм}$; $|W_{1,2}| = 9{,}80665 \times 1200 = 11768$ *нм;*

теплообмен $|Q_{1,2}| = \beta_L |AL_{1,2}| = 0{,}4286 \times 11768 = 4203$ *дж.*

Система кг-кГ-м-сек:

масштаб площадей диаграммы: 1*мм*^{2} $= 1 \times 10^4 \times 0{,}1 \times 10^{-3} =$ 1*кГ·м;*

работа $|L_{1,2}| = 1 \times 1000 = 1000$ *кГ·м;* $|W_{1,2}| = 1 \times 1200 = 1200$ *кГ·м;*

теплообмен $|Q_{1,2}| = \beta_L |AL_{1,2}| = 0{,}4286 \frac{1000}{426{,}9} = 1{,}004$ *ккал.*

В рассматриваемом случае $(\beta_i > 0)$ теплообмен имеет знак работы; это значит, что если рассматривается процесс расширения $(L_{1,2} > 0)$, то тепло подводится к рабочему телу (например, на линии расширения продуктов сгорания в поршневых ДВС, когда тепловыделение при сгорании топлива и внутренний теплообмен превышают отвод тепла системой охлаждения цилиндра и поршня), а если рассматривается процесс сжатия $(L_{1,2} < 0)$, то тепло отводится (например, при интенсивном охлаждении в поршневых компрессорах).

Пример 14. Характеризовать влияние относительной величины подвода или отвода тепла на показатель процесса расширения и сжатия идеального газа, показатель адиабаты которого равен $\overline{k} = 1{,}4$.

Решение. Выражение теплообмена на политропе идеального газа:

$$\beta_L = \frac{Q_{1,2}}{AL_{1,2}} = \frac{\overline{k} - \overline{n}}{\overline{k} - 1}; \qquad \beta_w = \frac{Q_{1,2}}{AW_{1.2}} = \frac{\beta_L}{\overline{n}};$$

$\overline{n}$.	0,5	1	1,2	1,4	1,6	2,0
β_L.	2,25	1	0,5	0	—0,5	—1,5
β_W.	4,5	1	0,4167	0	—0,3125	—0,75
Расширение $(L_{1,2} > 0)$	Подвод тепла			—	Отвод тепла	
Сжатие $(L_{1,2} > 0)$	Отвод тепла			—	Подвод тепла	

Пример 15. Определить средний молекулярный вес (μ_m) и весовой (массовый) состав сухого воздуха. Молярный состав сухого воздуха и молекулярные веса компонентов: кислород $r_1 = 0{,}2095$; $\mu_1 = 32$; атмосферный азот $(N_2,\ Ar,\ CO_2 \dots) r_2 = 0{,}7905$; $\mu_2 = 28{,}16$.

Решение. Средний молекулярный вес сухого воздуха (§12):

$$\mu_m = \sum_{i=1}^{n} r_i \mu_i = 0{,}2095 \times 32 + 0{,}7905 \times 28{,}16 = 28{,}96.$$

Весовые содержания (массовые концентрации) кислорода (m_1) и азота (m_2):

$$m_1 = \frac{\mu_1}{\mu_m} r_1 = \frac{32}{28{,}96} 0{,}2095 = 0{,}2315;$$

$$m_2 = 1 - 0{,}2315 = 0{,}7685.$$

Пример 16. Определить конечную температуру (t_2), удельную потенциальную работу $(w_{1,2})$ и теоретические значения линейной и весовой скоростей c_2, u_2 в условиях адиабатического $(\delta q = 0; n = k)$ истечения водяного пара, как идеального газа, от начального состояния $t_1 = 400°\text{C}$; $p_1 = 10\text{кГ/см}^2 = 9{,}80665$ *бар* до конечного противодавления $p_2 = 1\text{кГ/см}^2 = 0{,}980665$ *бар*; вторая средняя молярная теплоемкость водяного пара, как идеального газа, в рассматриваемом интервале может быть принята равной $\overline{C}_{mp} = 8{,}616$ *ккал/кмоль·град С* $= 36{,}073 \times 10^3$ *дж/кмоль·град* (приложение II).

Решение. Показатель адиабаты (второй средний)

$$\chi = \frac{\overline{C}_{mp}}{\overline{C}_{mp} - A\overline{R}} = \frac{36073}{36073 - 8314} = \frac{8{,}616}{8{,}616 - 1{,}986} = 1{,}300;$$

$$\frac{\chi - 1}{\chi} = 0{,}2308.$$

Характеристика расширения водяного пара, как идеального газа,

$$\tau_{1,2} = \frac{P_2 \vartheta_2}{P_1 \vartheta_1} = \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{\chi-1}{\chi}} = \left(\frac{1}{10}\right)^{0{,}2308} = \frac{1}{1{,}7014}.$$

Конечная температура пара:

$$T_2 = \tau_{1,2}\ T_1 = \frac{673{,}15}{1{,}7014} = 395{,}6°K;$$

$$t_2 = T_2 - T_0 = 395{,}6 - 273{,}15 = 122{,}45℃.$$

Удельный объем пара в конечный момент адиабатического расширения

$$\vartheta_2 = \left(\frac{RT}{P}\right)_2 = \frac{\overline{R}}{\mu} = \frac{T_2}{P_2} = \frac{8314}{18{,}016} \cdot \frac{395{,}6}{0{,}980665 \times 10^5} = \frac{847{,}8}{18{,}016} \cdot \frac{395{,}6}{1{,}0 \times 10^4} = 1{,}862\ м^3/кг.$$

Потенциальная работа в рассматриваемом случае $(\delta q = 0;\ n = k)$ равна изменению энтальпии $\left(Aw_{1,2} = i_1 - i_2 = C_{pm}\Delta t\right)$.

Первая средняя молярная теплоемкость:

$$\overline{C}_{pm} = \overline{C}_{mp} + (T_{mA} - T_{mL})\left(\frac{d\overline{C}_p}{dT}\right)_m = 8{,}643\ \ ккал/кмоль\cdot град\ С = 36{,}187 \times 10^3\ дж/кмоль\cdot град$$

Система СИ:

$$Aw_{1,2} = (i_1 - i_2)_s = \frac{\overline{C}_{pm}}{\mu}(t_1 - t_2) = \frac{36{,}187 \times 10^3}{18{,}016} \times (400 - 122{,}45) = 555{,}7 \times 10^3\ \ дж/кг.$$

Система кг-кГ-м-сек:

$$Aw_{1,2} = (i_1 - i_2)_s = \frac{8{,}643}{18{,}016}(400 - 122{,}45) = 132{,}74\ \ \ ккал/кг$$

Теоретические значения линейной и весовой скоростей истечения пара:

$$c_2 = \sqrt{\frac{2g_n}{A}(i_1 - i_2)_s} = \sqrt{\frac{2g_n}{A}h_t} = \sqrt{2 \times 555{,}7 \times 10^3} = 1054{,}2\ \ м/сек;$$

$$u_2 = \gamma_2 c_2 = \frac{c_2}{\vartheta_2} = \frac{1054{,}2}{1{,}862} = 566{,}2\ \ кг/м^2 сек.$$

Расчеты по диаграмме $i - s$ дают примерно те же результаты.

Пример 17. Определить скорость звука в сухом воздухе $(\mu = 28{,}96)$ при температуре $t = 60℃$; значение показателя адиабаты принять по результатам решения примера 11; воздух рассматривать как идеальный газ, подчиняющийся уравнению Клапейрона.

Решение.

$$a^* = c_{кр} = \sqrt{g_n kRT} = \sqrt{1{,}397\frac{8314}{28{,}96}333{,}15} = \sqrt{9{,}80665 \times 1{,}397\frac{847{,}8}{28{,}96}333{,}15} = 365{,}7\ м/сек$$

Пример 18. В экспериментальных определениях скорости звука в разреженном сухом воздухе (идеальный газ $\mu = 28{,}96$) при температуре $t = 0°\text{C}$ получено

$a^* = c_{\text{кр}} = 331{,}4\ \text{м/сек}$. Определить величину показателя адиабаты (k) и значения теплоемкостей воздуха, как идеального газа $\left(\overline{C}_p, \overline{C}_\vartheta, C_p,\ C_\vartheta\right)$.

Решение.

Непосредственно из выражения скорости звука (§ 12 и пример 17) находим:

$$k = \frac{c_{\text{кр}}^2}{g_n RT} = \frac{\mu}{g_n \overline{R}} \cdot \frac{c_{\text{кр}}^2}{T} = \frac{29{,}96}{8314} \cdot \frac{331{,}4^2}{273{,}15} = 1{,}4005.$$

Дальнейшие результаты $\left(\overline{C}_p, \overline{C}_\vartheta, C_p, C_\vartheta\right)$ получаются по схеме решения примеров 7 и 6.

Пример 19. В одном из соединений газопровода образовалась неплотность, эквивалентная отверстию f =1 *мм*^{2}; давление газа $p_0 = 50\text{кГ/см}^2 = 49{,}033$ *бар*; температура $t = 40°\text{C}$; молекулярный вес $\mu = 20$; показатель внешнеадиабатического процесса $k^* = 1{,}3$.

Определить суточную потерю газа, предполагая процесс истечения внешнеадиабатическим и принимая в качестве уравнения состояния газа уравнение Клапейрона.

Указание. Режим истечения критический $\left(\beta P_0 > P_{\text{нар}}\right)$ (табл. 4 и 5); расчетное выражение критического расхода (коэффициент расхода учтен в определении эквивалентного сечения неплотности f):

$$G_{\text{сек}} = f u_{\text{кр}} = f \lambda_{\text{кр}} \sqrt{2 g_n \frac{P_0}{\vartheta_0}}.$$

Решение. Начальный удельный объем газа

$$\vartheta_0 = \frac{RT}{P} = \frac{\overline{R}}{\mu} \cdot \frac{I}{P} = \frac{8314}{20} \cdot \frac{313{,}15}{49{,}033 \times 10^5} = \frac{847{,}8}{20} \times \frac{313{,}15}{50 \times 10^4} = 0{,}02655.\ \text{м}^3/\text{кг}.$$

Характеристика истечения $\left(\lambda_{\text{кр}}\right)$, соответствующая показателю политропы критического режима (n= 1,3; табл. 5): $\lambda_{\text{кр}} = 0{,}4718$.

Критическая весовая (массовая) скорость истечения:

$$u_{\text{кр}} = \lambda_{\text{кр}} \sqrt{2 g_n \frac{P_0}{\vartheta_0}} = 0{,}4718 \sqrt{2 \frac{49{,}033 \times 10^5}{0{,}02655}} = 0.4718 \sqrt{2 \times 9{,}80665 \frac{50 \times 10^4}{0{,}02655}} =$$

$$= 0{,}4718 \times 19{,}2189 \times 10^3 = 9067\ \text{кг/м}^2\text{сек}.$$

Суточный расход газа (как идеального):

$$G = 24 \times 3600 \times 9067 \times 10^{-6} = 783{,}4\ \text{кг/сутки}.$$

Совершенно аналогично решаются задачи об утечках из сосудов под давлением $(\beta P_0 > P_{\text{нар}})$.

§14. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Перечислите важнейшие исходные определения термодинамики и дайте математические выражения этих определений (за исключением выражений работ термодинамической и потенциальной).

2. Дайте вывод дифференциальных выражений работ—термодинамической (δL) и потенциальной (δW), а также уравнений распределения этих работ; укажите, почему не следует применять символ полного дифференциала в обозначениях элементарных количеств тепла и работы.

3. Назовите основные точки и линии фазовой диаграммы однокомпонентного простого тела; приведите вывод уравнения состояния идеальных газов (уравнение Клапейрона).

4. Укажите физический смысл и размерность характеристической постоянной идеальных газов; опишите также современный метод определения этой постоянной; в какие термодинамические соотношения входят характеристические постоянные $(\overline{R}, R)$.

5. Напишите математические выражения основных принципов термодинамики — первого начала термодинамики по внешнему балансу и по балансу рабочего тела, второго начала термостатики и второго начала термодинамики (как общее выражение и как выражение необратимости внутреннего теплообмена).

6. На какие особенности процессов в природе и на какое содержание первого начала термодинамики указывает символ термического эквивалента работы (A) в расчетных соотношениях.

Каковы численные значения и размерности характеристик обобщения систем единиц первой (g_n) и второй (A); в какие первичные термодинамические соотношения входят эти характеристики.

7. Каковы основные формы уравнений процессов изменения состояния термодинамических систем; назовите также важнейшие процессы изменения состояния простых тел и дайте термодинамические описания этих процессов (уравнение процесса, работа, теплообмен).

8. Каковы математические определения истинного и средних (первого и второго) показателей политропы; в какие соотношения входят эти показатели и как получается уравнение политропы с переменным показателем.

9. Напишите дифференциальные и интегральные выражения работ — термодинамической $(l_{1,2})$ и потенциальной $(w_{1,2})$; проинтегрируйте выражения этих работ на политропе с постоянным показателем $(\overline{n} = m = n)$ непосредственно и покажите, как это нужно сделать в случае процессов с переменным показателем.

10. Дайте определение показателя адиабаты для простых тел и идеальных газов; покажите (по данным для $\overline{C}_p$ (приложение II), что показатель адиабаты идеальных газов монотонно снижается по мере возрастания температуры.

11. Напишите уравнение связи термодинамического теплообмена $(Q_{1,2})$ и работ $(L_{1,2}\text{ и } W_{1,2})$ покажите, как путем выбора соотношений $Q_{1,2}/AL_{1,2}$ или $Q_{1,2}/AW_{1,2}$ можно изменять показатель политропы, характеризующий этот процесс.

12. Дайте математическое определение кругового процесса и раскройте термодинамическое содержание термина превращения тепла в работу; приведите вывод к.п.д. цикла Карно.

13. Каково содержание постулата второго начала термостатики и основных следствий этого постулата, приведите вывод математического выражения второго начала термостатики.

14. Перечислите и дайте математические определения основных следствий второго начала термостатики; укажите, почему второе начало термостатики не может быть получено в рамках классической термодинамики (термодинамики внешних балансов).

15. Каково содержание постулата второго начала термодинамики и его следствий; приведите вывод математического выражения второго начала термодинамики.

16. На каком принципе основано точное выражение удельного объема, энтальпии, энтропии и т.п. двухфазовых систем; приведите обобщенный вывод этих удельных величин.

17.Какие общие расчетные зависимости известны в теории смесей и как они получаются (определение концентрации, средний молекулярный вес, пересчет концентраций, основные схемы смешения и общие

уравнения, характеризующие каждую из этих схем). Дайте выводы и математические формулировки соотношений, характеризующих газовые смеси.

18. Покажите, как из уравнения распределения потенциальной работы получаются общие выражения линейной и весовой скоростей истечения; напишите соотношения, характеризующие истечение несжимаемых жидкостей.

19. Дайте вывод и расчетные характеристики $(\beta, \lambda_{\text{кр}})$ критического режима истечения сжимаемых жидкостей; приведите расчетные выражения критических скоростей — весовой и линейной, а также скорости звука.

20. Перечислите основные дифференциальные соотношения второго начала термостатики и характеризуйте уровень общности и независимости каждого из них.

21. Покажите необходимость введения эталонных политропических процессов на примере исследования критического режима в условиях реального процесса истечения $(c = \varphi c_2)$.

22. Докажите, что в диаграмме $i - s$ изобары в области насыщенного пара есть прямые линии и найдите общее выражение (величину) тангенса наклона этих прямых.

Последние вопросы (20—22) целесообразно рассмотреть после второго чтения курса (полный обьем, включая мелкий шрифт) и проработки примеров.

Приложение I

Характеристические постоянные идеальных газов (R)

Наименование газа	Водород	Кислород	Азот	Азот атмосферный	Углекислый газ	Водяной пар	Воздух
Символ	H_2	O_2	N_2	$(N_2; Ar \ldots)$	CO_2	H_2O	$(O_2; N_2; Ar)$
Молекулярный вес (масса) μ	2,016	32,0	28,016	28,16	44,01	18,016	28,96
R, *нм/кг·град К* R, *кГ·м/кг ×* *×град К*	4124 420,50	259,8 26,49	296,8 30,26	295,2 30,11	188,9 19,26	461,5 47,06	287,1 29,27

Истинные молярные теплоемкости идеальных газов при постоянном давлении

$\left(\overline{C}_{\text{р}}, \text{ккал/кмоль}\cdot\text{град К}\right)$

t, °C	H_2	O_2	N_2	CO_2	H_2O	CH_4	C_2H_6	воздух
0	6,835	6,992	6,954	8,565	8,001	8,297	11,830	6,944
100	6,957	7,136	6,974	9,603	8,134	9,382	14,849	6,990
200	6,984	7,360	7,039	10,435	8,351	10,755	17,883	7,088
400	7,021	7,824	7,303	11,670	8,883	13,524	23,081	7,392
600	7,116	8,169	7,624	12,528	9,473	15,912	27,197	7,715
800	7,278	8,408	7,906	13,131	10,091	17,853	30,275	7,985
1000	7,472	8,578	8,130	13,560	10,682	19,393	32,663	8,196
1200	7,680	8,715	8,303	13,870	11,205	20,566	34,642	8,360
1400	7,882	8,837	8,436	14,099	11,656	—	—	8,490
1600	8,064	8,952	8,538	14,268	12,040	—	—	8,593
1800	8,227	9,063	8,620	14,395	12,368	—	—	8,681
2000	8,373	9,173	8,686	14,487	12,642	—	—	8,755

Приложение III

Критические параметры $\left(\boldsymbol{P}_{\text{кр}}, \boldsymbol{t}_{\text{кр}}, \boldsymbol{\vartheta}_{\text{кр}}\right)$

Наименование	H_2	O_2	N_2	CO_2	H_2O	CH_4	C_2H_6	C_3H_8
μ	2,016	32,0	28,016	44,01	18,016	16,042	30,068	44,094
$P_{\text{кр}}$, кГ/см^2	13,2	51,8	34,6	75,3	225,65	47,3	49,6	43,5
$t_{\text{кр}}$°C	—240,2	—118,4	—147,0	31,0	374,15	—82,5	32,3	96,8
$T_{\text{кр}}$°K	32,95	154,75	126,15	304,15	647,30	190,65	305,45	369,95
$\gamma_{\text{кр}}$, кг/м^3	31	410	311	468	307	162	201	225
$\vartheta_{\text{кр}}$, м^3/кг	0,03230	0,00244	0,00322	0,00214	0,00326	0,00617	0,00498	0,00444
$\overline{\vartheta}_{\text{кр}}$, м^3/кмоль	0,0650	0,0780	0,0901	0,0940	0,0587	0,0990	0,1500	0,1960
$z_{\text{кр}} = \frac{P_{\text{кр}}\vartheta_{\text{кр}}}{RT_{\text{кр}}}$	0,307	0,308	0,292	0,275	0,241	0,290	0,287	0,272

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Предисловие……………………………………………………………………………………………………….3
§ 1. Содержание и метод термодинамики……………………………………………………………….4
§ 2. Исходные понятия термодинамики...5
§ 3. Физическое состояние вещества..23
§ 4. Первое начало термодинамики..30
§ 5. Процессы изменения состояния термодинамических систем................................41
§ 6. Круговые процессы (циклы)..50
§ 7. Второе начало термостатики...54
§ 8. Второе начало термодинамики...65
§ 9. Дифференциальные соотношения термодинамики..74
§10. Пары и реальные газы...78
§11. Смеси жидкостей, паров и газов...82
§12. Истечение жидкостей, паров и газов...87
§13. Примеры……..96
§14. Контрольные вопросы...107
Приложения: I. Характеристические постоянные идеальных газов (R).................108
II. Истинные молярные теплоемкости идеальных газов
при постоянном давлении $(\overline{C}_P, \text{ккал/моль} \cdot \text{град К})$.........................109
III. Критические параметры $(P_{\text{кр}}, t_{\text{кр}}, \vartheta_{\text{кр}})$......................................109